This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.



2002/0-509

3K

Patent number:

EP0395951

Publication date:

1990-11-07

Inventor:

HERD KARL-JOSEF (DE); HENK HERMANN (DE);

STOEHR FRANK-MICHAEL (DE)

Applicant:

BAYER AG (DE)

Classification:

- international:

C09B62/447; C09B62/503; D06P1/38

- european:

C09B62/44C

Application number: EP19900107503 19900420 Priority number(s): DE19893914628 19890503

Also published as:

JP2308864 (A) DE3914628 (A1)

EP0395951 (B1)

Cited documents:

EP0167490

EP0271883 EP0159292

EP0144766

Abstract of EP0395951

Dyes of the formula in which Fb = radical of a dye

B/B' = bridging member

X = CH=CH2 or CH2CH2-Y

Y = radical which can be eliminated by alkali and

Z = reactive group

give dyeings and prints having good general fastnesses, in particular good wet fastnesses together with a good build-up power and high fixing yield on natural and synthetic materials containing OH and amide groups.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Best Available Copy







(1) Veröffentlichungsnummer: 0 395 951 B1

(2)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: 24.08.94

(5) Int. Cl.5. C09B 62/447, C09B 62/503, D06P 1/38

21) Anmeldenummer: 90107503.6

2 Anmeldetag: 20.04.90

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

- 64) Polyfunktionelle faserreaktive Farbstoffe.
- Priorität: 03.05.89 DE 3914628
- Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.11.90 Patentblatt 90/45
- 45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: 24.08.94 Patentblatt 94/34
- Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB LI
- 66 Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 144 766

EP-A-0 159 292

EP-A- 0 167 490

EP-A- 0 271 883

US-A- 4 935 501

73) Patentinhaber: BAYER AG

D-51368 Leverkusen (DE)

Erfinder: Herd, Karl-Josef Am Gartenfeld 66 D-5068 Odenthal-Holz (DE) Erfinder: Henk, Hermann Roggendorfstrasse 55 D-5000 Köln 80 (DE) Erfinder: Stöhr, Frank-Michael

> Am Thelen Siefen 10 D-5068 Odenthal-Osenau (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Würdigung Stand der Technik

In EP-A-167 490 und US-A-4 935 501 sind bereits trifunktionelle Reaktivfarbstoffe in allgemeiner Form beschrieben. Konkret offenbart werden dort aber nur solche, in denen der Aminotriazinylrest eines Azochromophors mit einem reaktiven Pyrimidinaminorest über ein aromatisches Brückenglied verknüpft ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind polyfunktionelle faserreaktive Farbstoffe der Formel

10

15

۰۱

18

$$(XO_2S-B' \xrightarrow{1-2} Fb \xrightarrow{R} (B-N) \xrightarrow{N} N-A-N-Z)_{1-2} (1)$$

20 worin

Fb

= Rest eines Farbstoffes der Mono- oder Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Xanthen-, Thioxanthon-, Naphthochinon-, Stilben-oder Triphenylmethanreihe,

B bzw. B'

= direkte Bindung oder Brückenglied an ein Ring C-Atom eines aromatisch-carbocyclischen oder an ein Ring-C- oder -N-Atom eines aromatisch-heterocyclischen Ringes in Fb,

Х

= CH = CH₂ oder CH₂ CH₂-Y, worin

Υ

= alkalisch eliminierbarer Rest, z.B. OSO_3H , SSO_3H , $OCOCH_3$, OPO_3H_2 , OSO_2CH_3 , SCN, $NHSO_2CH_3$, CI, Br, F, $OCOC_6H_5$, $OSO_2-C_6H_4CH_3$, $N(CH_3)_3$]⁺Anion⁻ oder

30

25

35

Anion ist insbesondere Halogenid oder Sulfat

R, R1, R2

= H oder C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert sein kann, wobei

R¹-R² auch für eine C₁-C₄-Alkylen-Einheit stehen kann,

Hal

= F, Cl oder Br,

40 A

= direkte Bindung oder aliphatisches, cycloaliphatisches bzw. gemischt aromatisch-aliphatisches Brückenglied, das gegebenenfalls Heteroatome wie N,O, S oder SO₂ enthalten kann, und wobei der Rest -NR¹-A-NR²- auch Teil eines gesättigten heterocyclischen Systems sein kann,

und

45

50

Z = faserreaktiver Rest, der frei ist von chromophoren Substituenten.

Beispiele für die Brückenglieder A sind:

Di(C₂-C₄-alkylen)sulfone, wie z.B.

$$-(CH_2)-SO_2-(CH_2)-\frac{1}{2}$$

Di(C2-C4-alkylen)amine, wie z.B.

4),

Beispiele für den Rest -NR1-A-NR2- sind u.a. auch:

35

Geeignete faserreaktive Reste, d.h. solche die mit den OH-oder NH-Gruppen der Faser unter Färbebedingungen unter Ausbildung kovalenter Bindungen reagieren, sind insbesondere solche, die mindestens einen reaktiven Substituenten an einen 5- oder 6-gliedrigen aromatischheterocyclischen Ring gebunden enthalten, bspw. an einen Monoazin-, Diazin- oder Triazinring, insbesondere einen Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Thiazin-, Oxazin- oder asymmetrischen oder symmetrischen Triazinring, oder an ein derartiges Ringsystem, welches einen oder mehrere ankondensierte aromatisch-carbocyclische Ringe aufweist, bspw. ein Chinolin-, Phthalazin-, Cinnolin-, Chinazolin-, Chinoxalin-, Acridin-, Phenazin-und Phenanthridin-Ring-System.

Unter den reaktiven Substituenten am Heterocyclus sind beispielsweise zu erwähnen Halogen (Cl, Br oder F), Ammonium einschließlich Hydrazinium, Pyridinium, Picolinium, Carboxypyridinium, Sulfonium, Sulfonyl, Azido (N₃), Rhodanido, Thiolether, Oxiether, Sulfinsäure und Sulfonsäure.

Im einzelnen sind beispielsweise zu nennen:

2,4-Difluortriazinyl-6-, 2,4-Dichlortriazinyl-6-, Monohalogen-sym.-triazinylreste, insbesondere Monochlor- und Monofluortriazinylreste, die durch Alkyl, Aryl, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Aralkylamino, Arylamino, Morpholino, Piperidino, Pyrrolidino, Piperazino, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Arylthio substituiert sind, wobei Alkyl vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, Aralkyl vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl und Aryl vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet und wobei bevorzugte Substituenten für Alkyl Halogen, Hydroxy, Cyan, Vinylsulfonyl, substituiertes Alkylsulfonyl, Dialkylamino, Morpholino, C₁-C₄-Alkoxy, Vinylsulfonyl-C₂-C₄-Alkoxy, substituierte Alkylsul-

fonyl-C2-C4-Alkoxy, Carboxy, Sulfo oder Sulfato sind und für Phenyl und Naphthyl, Sulfo, C1-C4-Alkyl, C1-C4-Alkoxy, Carboxy, Halogen, Acylamino, Vinylsulfonyl, substituiertes Alkylsulfonyl, Hydroxy, Amino.

Im einzelnen seien folgende Reste genannt:

2-Amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Methylamino-4-fluortriazinyl-6, 2-Ethylamino-4-fluortriazinyl-6, 2-Isopropylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Dimethylamino-4-fluortriazinyl-6, 2-Diethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-β-Methoxy-ethvlamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-8-Hydroxyethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Di-(8-hydroxyethylamino)-4-fluor-triazinyl-6, 2-β-Sulfoethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-β-Sulfoethyl-methylamino-4-fluortriazinyl-6, 2-Carboxymethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Di-(carboxymethylamino)-4-fluor-triazinyl-6, 2-Sulfomethyl-methylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-\(\beta\)-Cyanethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Benzylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-\(\beta\)-Phenylethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Benzyl-methylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(4'-Sulfobenzyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Cyclohexylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Methylphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2',5'-Disulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Chlorphenyl)amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Methoxyphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Methyl-4'-sulfophenyl)amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Methyl-5'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Chlor-4'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Chlor-4'-sulfophenyl-6, 2-(2'-Chlor-4'-sulfophe no-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Methoxy-4'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Carboxyphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2',4'-Disulfophenyl)-amino-4fluor-triazinyl-6, 2-(3',5'-Disulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Carboxy-4'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Carboxy-5'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(6'-Sulfonaphthyl-(2'))-amino-4-fluortriazinyl-6, 2-(4',8'-Disulfonaphthyl-(2'))-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(6',8'-Disulfonaphthyl-(2'))-amino-4-fluortriazinyl-6, 2-(N-Methyl-N-phenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(N-Ethyl-N-phenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(N-Ethyl-N-phenyl)-amino-4-fluor-triazinyl (N-8-Hydroxyethyl-N-phenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(N-iso-Propyl-N-phenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Morpholino-4-fluortriazinyl-6, 2-Piperidino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(4',6',8'-Trisulfonaphthyl-(2'))-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(3',6',8'-Trisulfonaphthyl-(2'))-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(3',6'-Disulfonaphthyl-(1'))-amino-4-fluortriazinyl-6, N-Methyl-N-(2,4-dichlortriazinyl-6)-carbamyl, N-Methyl-N-(2-methylamino-4-chlortriazinyl-6)-carbamyl, N-Methyl-N-(2-dimethylamino-4-chlortriazinyl-6)-carbamyl, N-Methyl-bzw. N-Ethyl-N-(2,4-dichlortriazinyl-6)-aminoacetyl, 2-Methoxy-4-fluor-triazinyl-6, 2-Ethoxy-4-fluor-triazinyl-6, 2-Phenoxy-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-oder p-Sulfophenoxy)-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-oder p-Methyl-oder -Methoxy-phenoxy)-4-fluortriazinyl-6, 2-\(\beta\)-Hydroxyethylmercapto-4-fluor-triazinyl-6, 2-Phenylmercapto-4-fluor-triazinyl-6, 2-(4'-Methylphenyl)-mercapto-4-fluortriazinyl, 2-(2',4'-Dinitrophenyl)-mercapto-4-fluor-triazinyl-6, 2-Methyl-4-fluor-triazinyl-6, 2-Phenyl-4-fluor-triazinyl-6 sowie die entsprechenden 4-Chlor- bzw. 4-Brom-Triazinyl-Reste und die entsprechenden durch Halogenaustausch mit tertiären Basen wie Trimethylamin, Triethylamin, Dimethyl-βhydroxyethylamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylhydrazin, Pyridin, α -, β - oder γ -Picolin, Nicotinsäure oder Isonicotinsäure, Sulfinaten insbesondere Benzolsulfinsäure oder Hydrogensulfit erhältlichen Reste.

Die Halogentriazinylreste können auch mit einem zweiten Halogentriazinylrest oder einem Halogendiazinylrest oder einem oder mehreren Vinylsulfonyl- oder Sulfatoethylsulfonylresten verknüpft sein bspw. über ein Brückenglied

50

3

oder im Falle der Sulfatoethylsulfonyl- bzw. Vinylsulfonylgruppe über ein Brückenglied

a)

Mono-, Di- oder Trihalogenpyrimidinylreste, wie 2,4-Dichlorpyrimidinyl-6-, 2,4,5-Trichlorpyrimidinyl-6-, 2,4-Dichlor-5-nitro- oder -5-methyl- oder -5-carboxymethyl-oder -5-carboxy- oder -5-cyano- oder -5-vinyl- oder -5-sulfo- oder -5-mono-, -di- oder -trichlormethyl- oder -5-carbalkoxy-pyrimidinyl-6-, 2,6-Dichlorpyrimidin-4carbonyl-, 2.4-Dichlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2-Chlor-4-methyl-pyrimidin-5-carbonyl-, 2-Methyl-4-chlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2-Methylthio-4-fluorpyrimidin-5-carbonyl-, 6-Methyl-2,4-dichlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2,4,6-Trichlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Chlor-chinoxalin-3-carbonyl-, 2- oder 3-Monochlorchinoxalin-6-carbonyl-, 2- oder 3-Monochlorchinoxalin-6-sulfonyl-, 2,3-Dichlorchinoxalin-5- oder -6carbonyl-, 2,3-Dichlorchinoxalin-5- oder -6-sulfonyl-, 1,4-Dichlorphthalazin-6-sulfonyl-oder -6-carbonyl-, 2,4-Dichlorchinazolin-7- oder -6-sulfonyl- oder -carbonyl-, 2- oder 3- oder 4-(4',5'-Dichlorpyridazon-6'-yl-1')phenylsulfonyl- oder -carbonyl-, β-(4',5'-Dichlorpyridazon-6'-yl-1')-ethylcarbonyl-, N-Methyl-N-(2,3-dichlorchinoxalin-6-sulfonyl)-aminoacetyl-, N-Methyl-N-(2,3-dichlorchinoxalin-6-carbonyl)-aminoacetyl-, sowie die entsprechenden Brom- und Fluor-Derivate der oben erwähnten chlorsubstituierten heterocyclischen Reste, unter diesen beispielsweise 2-Fluor-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-chlor-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5,6-dichlor-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-methyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-methyl-6-chlor-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-nitro-6-chlor-4-pyrimidinyl-, 5-Brom-2-fluor-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-cyan-4-pyrimidinyl-,2-Fluor-5-methyl-4-pyrimidinyl-, 2,5,6-Trifluor-4-pyrimidinyl-, 5-Chlor-6-chlormethyl-2-fluor-4-pyrimidinyl-, 5-Chlor-6-dichlormethyl-2-fluor-4-pyrimidinyl-, 5-Chlor-6-trichlormethyl-2-fluor-4-pyrimidinyl-, 5-Chlor-2-chlormethyl-6-fluor-4-pyrimidinyl-, 5-Chlor-2-dichlormethyl-6-fluor-4-pyrimidinyl-, 5-Chlor-2-trichlormethyl-6-fluor-4-pyrimidinyl-, 5-Chlor-2-fluor-dichlormethyl-6-fluor-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-brom-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-brom-6-methyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-brom-6-chlormethyl-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-chlormethyl-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-nitro-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-methyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-chlor-6-methyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-chlor-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-chlor-4-pyrimidinyl-, 6-Trifluormethyl-5-chlor-2-fluor-4-pyrimidinyl-, midinyl-, 6-Trifluormethyl-2-fluor-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-nitro-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-trifluormethyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-phenyl-oder -5-methylsulfonyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-carbonamido-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-carbmethoxy-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-brom-6-trifluormethyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-carbonamido-4pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-carbmethoxy-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-phenyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-cyan-4-pyrimidinyl-, 5-Chlor-6-Fluor-2-Methyl-4-pyrimidinyl-, 5,6-Difluor-2-Trifluormethyl-4-pyrimidinyl-, 5-Chlor-6-Fluor-2-Dichlorfluormethyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-chlorpyrimidin-4-yl, 2-Methyl-4-fluor-5-methylsulfonylpyrimidinyl-6, 2,6-Difluor-5-methyl-sulfonyl-4-pyrimidinyl-, 2,6-Dichlor-5-methylsulfonyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-sulfonamido-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-chlor-6-carbomethoxy-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-trifluormethyl-4-pyrimidinyl; sulfonylgruppenhaltige Triazinreste, wie 2,4-Bis-(phenylsulfonyl)-triazinyl-6-, 2-(3'-Carboxyphenyl)-sulfonyl-4chlortriazinyl-6-, 2-(3'-Sulfophenyl)-sulfonyl-4-chlortriazinyl-6-, 2,4-Bis-(3'-carboxyphenylsulfonyl)-triazinyl-6; sulfonylgruppenhaltige Pyrimidinringe, wie 2-Carboxymethylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-ethyl-pyrimidinyl-4-, 2-Phenylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2,6-Bis-methylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2,6-Bis-methylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4-, 2,4-Bis-methylsulfonylpyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Methylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Phenylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Trichlormethylsulfonyl-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-brom-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-ethyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-chlormethylpyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-4-chlor-6-methylpyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Methylsulfonyl-5-nitro-6-methylpyrimidinyl-4-, 2,5,6-Tris-methylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5,6-dimethyl-pyrimidinyl-4-, 2-Ethylsul-

fonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-chlor-pyrimidinyl-4-, 2,6-Bis-methylsulfonyl-5-chlorpyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-carboxypyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-sulfo-pyrimidinyl-4-. 2-Methylsulfonyl-6-carbomethoxy-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-carboxy-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-cyan-6-methoxy-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4-, 2-8-Sulfoethylsulfonyl-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-brom-pyrimidinyl-4-, 2-Phenylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4-, 2-Carboxymethylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-chlorpyrimidin-4- und -5-carbonyl-, 2,6-Bis-(methylsulfonyl)-pyrimidin-4-oder -5-carbonyl-, 2-Ethylsulfonyl-6-chlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2,4-Bis-(methylsulfonyl)-pyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Methylsulfonyl-4-chlor-6-methylpyrimidin-5-sulfonyl- oder -carbonyl-; 2-Chlorbenzthiazol-5- oder -6-carbonyl- oder -5- oder -6-sulfonyl-, 2-Arylsulfonyl- oder -Alkylsulfonylbenzthiazol-5oder -6-carbonyl- oder -5- oder -6-sulfonyl-, wie 2-Methylsulfonyl- oder 2-Ethylsulfonylbenzthiazol-5- oder -6- sulfonyl- oder -carbonyl-, 2-Phenylsulfonylbenzthiazol-5- oder -6-sulfonyl- oder -carbonyl- und die entsprechenden im ankondensierten Benzolring Sulfogruppen enthaltenden 2-Sulfonylbenzthiazol-5- oder -6-carbonyl- oder -sulfonyl-Derivate, 2-Chlorbenzoxazol-5- oder -6-carbonyl- oder -sulfonyl-, 2-Chlorbenzimidazol-5- oder -6-carbonyl- oder -sulfonyl-, 2-Chlor-1-methylbenzimidazol-5- oder -6-carbonyl- oder -sulfonyl-, 2-Chlor-4-methylthiazol-(1,3)-5-carbonyl- oder -4- oder -5-sulfonyl-, N-Oxid des 4-Chlor-oder 4-Nitrochinolin-5-carbonyl.

Desweiteren sind Reaktivgruppen der aliphatischen Reihe zu nennen, wie Acryloyl-, Mono-, Di- oder Trichloracryloyl-, wie -CO-CH = CH-Cl, -CO-CCl = CH₂, -CO-CCl = CH-CH₃, ferner -CO-CCl = CH-COOH, -CO-CH = CCl-COOH, β -Chlorpropionyl-, 3-Phenylsulfonylpropionyl-, 3-Methylsulfonylpropionyl-, 2-Fluor-2-chlor-3,3-difluorcyclobutan-1-carbonyl-, 2,2,3,3-Tetrafluorcyclobutan-carbonyl-1- oder -sulfonyl-1-, β -(2,2,3,3-Tetrafluorcyclobutyl-1)-acryloyl-, α - oder β -Bromacryloyl-, α - oder β -Alkyl- oder -Arylsulfonylacryloyl-Gruppe, wie α - oder β -Methylsulfonylacryloyl, Chloracetyl, Vinylsulfonyl, -SO₂ CH₂ CH₂ Y worin Y = alkalisch abspaltbare Gruppe, insbesondere -OSO₃H, -OCOCH₃, Cl, Br, F, -SSO₃H, -OPO₃H₂, -OCOC₆H₅, Di-C₁-C₄-Alkylamino, quartäres Ammonium, insbesondere -N $^{\bullet}$ (C₁-C₄-Alkyl)₃Anion $^{\bullet}$, -OSO₂ CH₃, -SCN, -NH-SO₂ CH₃, -OSO₂-C₆H₅, -OCN,

mit

30

35

Anion⁶ = bspw. $-OSO_3H$, $-SSO_3H$, $-OPO_3H_2$, -CI, -Br, -F, -SCN, -OCN, $-OSO_2CH_3$, $-OSO_2C_6H_5$, $OCOCH_3$, -J, $-OSO_2OCH_3$, $-OSO_2C_6H_4CH_3$, $-OCOC_6H_5$.

Beispiele für die Brückenglieder B sind:

wobei R' = H oder CH₃ Der Rest

kann beispielsweise auch folgende Bedeutung haben:

wobei R' = H oder CH3.

Der Stern markiert jeweils die Verknüpfungsstelle des Brückengliedes mit dem Farbstoffrest Fb. Beispiele für die Brückenglieder B' sind:

$*$
NHCO-CH₂CH₂- , * NH-CO-CH₂CH₂CH₂- ,

wobei

5

10

15

30

45

50

55

Р

= F, Cl oder gegebenenfalls substituiertes Amino, vorzugsweise

 $V = H, CH_3, -CH_2CH_2SO_2-X,$

R

' = H oder CH₃ und

R und X die obengenannte Bedeutung haben.

Die Brückenglieder B und B' können jeweils gleiche oder verschiedene Bedeutung haben.

Der Rest Fb in Formel (1) kann in der üblichen Weise substituiert sein. Als Beispiele für weitere Substituenten an den Resten Fb seien genannt: Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Butyl, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy oder Butoxy, Acylaminogruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Acetylamino, Propionylamino oder Benzoylamino, Aminogruppen, Alkylaminogruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino oder Butylamino, Phenylamino, N,N-Di-β-hydroxyethylamino, N,N-Di-β-sulfatoethylamino, Sulfobenzylamino, N,N-Disulfobenzylamino, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyrest, wie Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Carbamoyl, N-Alkylcarbamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie N-Methylsulfamoyl oder N-Ethylcarbamoyl, Sulfamoyl, N-Alkylsulfamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie N-Methylsulfamoyl, N-Propylsulfamoyl, N-Isopropylsulfamoyl oder N-Butylsulfamoyl, N-(4-Hydroxyethyl)-sulfamoyl, N,N-Di-(β-hydroxyethyl)-sulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl oder Sulfo. Vorzugsweise enthalten die Reste Fb eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen.

Reaktivfarbstoffe der Formel (1), worin Fb der Rest eines Azofarbstoffes ist, enthalten als Substituenten vor allem Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetylamino, Benzoylamino, Amino, Chlor, Brom, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl oder Sulfo.

Der Rest R, R¹, R² ist, falls es sich um einen Alkylrest handelt, geradkettig oder verzweigt; er kann weitersubstituiert sein, z.B. durch Halogen, Hydroxy, Cyan, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Sulfo oder Sulfato. Als Beispiele für R seien die folgenden Reste genannt: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Carboxymethyl, β -Carboxyethyl, β -Carboxyethyl, β -Carboxypropyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, β -Methoxyethyl, β -Ethoxyethyl, β -Methoxypropyl, β -Chlorethyl, γ -Brompropyl, β -Hydroxyethyl, β -Cyanethyl, Sulfomethyl, β -Sulfoethyl, Aminosulfonylmethyl und β -Sulfatoethyl. Vorzugsweise ist R bzw. R¹ oder R² Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

Bevorzugte Farbstoffe (1) sind solche in denen B und B' für eine direkte Bindung stehen und weiterhin solche, in denen $-SO_2X$ für $-SO_2CH = CH_2$ oder $-SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ steht.

Besonders bevorzugt sind trifunktionelle, faserreaktive Farbstoffe der Struktur (2)

$$XO_2S = \begin{bmatrix} Fb & R^1 & R^2 \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$$

worin Fb, X, Hal, R, R¹, R² und A die unter Formel (1) genannte Bedeutung zukommt und W für einen faserreaktiven Pyrimidinyl-, Methylpyrimidinyl-, Dichlortriazinyl-, Monochlortriazinyl- bzw. Monofluortriazinyl-Rest steht.

Beispiele für W sind:

5

$$N = \begin{bmatrix} Z^1 \\ N \\ N \end{bmatrix}$$
 $N = \begin{bmatrix} N \\ N \end{bmatrix}$
 $N = \begin{bmatrix} N \\ N$

worin

20

25

35

Hal = F, Cl, Br

 $L = H, CI, Br, CN oder C_1-C_4-Alkylsulfonyl,$

L' = H, Cl oder Br

Z¹,Z² = unabhängig voneinander H, Cl, Br, F oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl, wobei Z¹ und Z² nicht gleichzeitig für H oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl stehen,

M = CH_3 , CH_2CI , $CHCl_2$, CCl_3 , CH_2F , CF_3 , CHCIF, CCl_2F , CHBrF oder CBr_2F ,

M' = CH₃, CH₂CI, CHCl₂, CCl₃, CHClF, CCl₂F, CClF₂ oder CF₃,

30 R' = H oder ein gegebenenfalls substituierter C₁-C₄-Alkyl- bzw. cycloaliphatischer Rest und

R' = R' oder ein gegebenenfalls substituierter Phenyl-, Benzyl-, Naphthyl- oder Hetarylrest oder eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe,

und

R' und R' zusammen mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest bilden können.

Als Substituenten für die Reste R' und R' kommen insbesondere OH, CI, Br, F, CN, CO₂H, SO₃H, OSO₃H, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl, N(CH₃)₂, NHCOCH₃, SO₂X sowie C₁-C₄-Alkylsulfonyl in Frage, bzw. zusammen mit dem N-Atom:

wobei X die obengenannte Bedeutung besitzt und R = H, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl (Substituenten insbesondere OH, OSO₃H, SO₂X).

Bevorzugte Farbstoffe (1) sind Monoazo- und Polyazofarbstoffe der Formel (4) sowie deren Metallkomplexe

$$\left[\begin{array}{c} D-N=N-K \end{array}\right]_{B-NR-G}^{(SO_2X)_{1oder2}}$$
 (4)

worin

5

10

15

20

25

30

40

45

50

D = Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe,

G :

und

K = Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin-, Acetessigsäurearylid- oder heterocyclischen Reihe; in der heterocyclischen Reihe vorzugsweise ein Pyrazolon- oder Pyridon-Rest.

Die Reste D und K können dabei mit weiteren Azogruppen oder mit azogruppenhaltigen Resten und ebenso, wie es für den Rest Fb der Formel (1) weiter oben aufgeführt ist, substituiert sein.

Besonders bevorzugt sind dabei Farbstoffe der Formeln (5a) und (5b)

 $X-SO_2-D-N=N-K-B-NR-G'$ (5a)

 $G'-NR-B-D-N = N-K'-SO_2-X$ (5b)

35 worin

X = -CH = CH₂ oder -CH₂CH₂OSO₃H,

G' =

W

= Rest der Formeln (3a) bis (3e) und

K'

= Rest einer Kupplungskomponente aus der Pyrazolon-, Pyridon- oder Acetessigsäurearylid-Reihe ist, und

D, K, R und B die bereits obengenannte Bedeutung zukommt.

Beispiele für D sind vorzugsweise gegebenenfalls durch SO₃H, Chlor, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl, Carbalkoxy oder Sulfonamido substituiertes Phenyl bzw. Phenylen, gegebenenfalls durch SO₃H, Chlor, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Naphthyl bzw. Naphthylen, gegebenenfalls durch SO₃H substituiertes 4-(Phenylazo)phenyl und gegebenenfalls durch SO₃H substituiertes Biphenylen.

K steht beispielsweise für den Rest einer Kupplungskomponente aus der Hydroxybenzol-, Hydroxynaphthalin-, Aminobenzol-, Aminonaphthalin-, Aminohydroxynaphthalinreihe, für einen 5-Hydroxy-3-methyl-(bzw. carboxy)-pyrazolon-, einen 6-Hydroxy-2-pyridon- oder einen gegebenenfalls C₁-C₄-Alkyl- bzw. C₁-C₄-Alkoxy-ringsubstituierten Acetessigsäurearylid-Rest. Die drei letztgenannten Reste sind auch geeignete Beispiele für K'. K und K' können die üblichen Substituenten, insbesondere Sulfonsäuregruppen aufweisen.

Bevorzugt sind die folgenden Farbstoffe der Formeln (6) bis (43):

$$xo_2s \xrightarrow{R^4} N=N \xrightarrow{R^3} R^5$$

$$CH_2CH_2-NH-G$$
(6)

$$G-N-(CH_2)$$
 R
 $O \ oder \ 1$
 R
 $O \ oder \ 2$
 R
 $O \ oder \ 3$
 $O \ oder \ 4$
 $O \ oder \ 5$
 $O \ oder \ 5$
 $O \ oder \ 7$

$$B'' = -(-CH_2-)\frac{1}{2-3}$$
,

worin

 R^3 = H, C₁-C₄-Alkyl, insbesondere CH₃ und CH₂SO₃H, COOH,

 R^4 = H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cl, Br, COOH, SO₃H

40 R⁵ = H, SO₃H, CH₂SO₃H, CI, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Carbonamid, insbesondere CONH₂ sowie Carbonsäuremono- und -di-C₁-C₄-alkylamid.

$$(CH_3)_{0-1}$$
 $NH-G$
 $NH-G$

$$X-O_2S$$
 HO
 $CH_3(-CO_2H)$
 HO_3S
 $NH-G$

$$(HO_3S)_{0-2} = N - R^7$$

$$SO_2 - X$$

$$R^6 = R$$
(13)

worin

R⁶ = H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acylamino, insbesondere C₁-C₄-Alkylcarbonylamino oder Arylcarbonylamino wie gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbonylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino,

CI, Br, Aminocarbonylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino, Arylsulfonylamino, R⁷ = H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, OH, SO₃H

EP 0 395 951 B1

$$X-O_2S$$
 HO_3S
 $(SO_3H)_{0-1}$
 (15)

$$(50_3H)_{0-1}$$
 $N=N$
 $N=N$
 $N=R-G$
 (16)
 $(50_3H)_{0-1}$

$$(HO_3S)_{0-1}$$
 $(HO_3S)_{0-1}$
 $(SO_3H)_{0-1}$
 $(I7)$

$$X-0_2$$
S HO_3 S $(SO_3H)_{0-1}$ (18)

1:2-Metallkomplexe von Farbstoffen

insbesondere die Cr- und Co-Komplexe, die zwei Farbstoffe (21) oder einen Farbstoff (21) und einen beliebigen anderen metallkomplexbildenden Farbstoff, insbesondere einen Azo- oder Azomethinfarbstoff enthalten.

$$X-O_2$$
S HO_3 S OH $NH-G$ (22)

$$x-0.2$$
s OH NH-G (23)

$$(HO_3S)_{0-1}$$
 N
 $N=N$
 OH
 $(SO_3H)_{1-2}$
 $(CH_2)_{0-1}^{OH}NR-G$
 $(H,CH_3,C1,OCH_3)$

$$(HO_3S)_{0-2}$$
 $N=N$
 $N=N$
 $(SO_3H)_{1-2}$
 $(CH_2)_{0-1}^{-1}NR-G$
 $(H,CH_3,C1,OCH_3)$

$$x-o_2s$$
 Ho_3s
 (H,so_3H)
 So_3H
 So_3H
 So_3H
 So_3H

$$G-RN(CH_2)_{0-1}$$
 Ho_3S
 SO_3H
 $N=N$
 R^4
 SO_2-X
 R^4
 SO_3H

$$SO_3H$$
 NH_2 OH SO_3H SO_3H SO_3H SO_2-X

$$G-RN(CH_2)_{0-1}$$
 Ho_3s
 So_3H
 OH
 $N=N$
 $(SO_3H)_{0-2}$
 So_2-X
 (32)

$$X-O_2S$$

$$SO_3H$$

$$SO_3H$$

$$(35)$$

$$x-0_2$$
s $N=N-G$ $N=N-G$ SO_3H $(SO_3H)_{0-1}$

$$(HO_{3}S)_{0-2}$$

$$N=N-N=N-N-G$$

$$(AO)$$

$$XO_{2}S$$

$$SO_{3}H$$

$$(AO)$$

35
$$(SO_{3}H)_{0-2}$$

$$SO_{2}NR$$

$$Pc \rightarrow SO_{2}NH$$

$$SO_{2}-X$$

$$SO_{2}-X$$

$$NH-G$$
(42)

worin Pc für einen Cu- oder Ni-Phthalocyaninrest steht und die Gesamtzahl der Substituenten am Pc-Gerüst maximal 4 beträgt.

$$(G,H)-N$$

$$R$$

$$T$$

$$(SO_2-X,SO_3H)$$

$$(43)$$

wobei

5

10

20

25

30

35

T = Cl, Br, OCH₃

Besonders bevorzugte Farbstoffe (1) sind solche mit

 $X = CH_2CN_2OSO_3H$ oder $CH = CH_2$ und

15 G' =

worin

W = Rest der Formeln (3a) bis (3e), und dabei insbesondere solche mit 1-6 wasserlöslichmachenden Gruppen, vorzugsweise Sulfogruppen, insbesondere die folgenden der Formeln (44) bis (74):

50

EP 0 395 951 B1

$$XO_2S \xrightarrow{R^4} N=N \xrightarrow{NH-G} NH_2$$
(47)

$$(HO_3S)_{1-2} = N + NH_2$$

$$NH-G$$

$$XO_2S$$
(48)

$$xo_2s \xrightarrow{R^4} N=N \longrightarrow NH-G$$

$$xo_3s \xrightarrow{SO_3H}$$

$$(HO_3S)_{1-2} = N = N + -G.$$

$$(50)$$

 xo_2s N=N N-G N-G N-G N-G

$$xo_2s$$
 Ho_3s $(so_3H)_{0-1}$ (52)

$$x_{0}^{2}$$
 x_{0}^{3} x_{0

$$x_{0} = x_{0} = x_{0$$

$$(50_3H)_{0-1}$$
 OH NH-G'
 $S0_2X$ $S0_3H$ (56)

$$_{15}$$
 $(HO_3S)_{O-2}$ $N=N-G$ $NH-G$ (58)

$$R^4$$
 $N=N$
 $N-G$
 $N=G$
 $N=G$
 $N=G$
 $N=G$

$$R^4$$
 $N=N$
 $N=N$

$$(50_3H)_{0-1}$$
 NH_2
 $N=N$
 $N=N$
 (61)
 $(CH_2)_{0-1}$
 $N-G$

$$xo_2s$$

$$Ho_3s$$

$$So_3H$$
(62)

$$xo^{5}$$
 ch^{3} $h=N$ $h=N$ $h=0$ (63)

$$(SO^3H)^{5-3}$$
 $N=N$
 CH^3
 $NH-G$. (66)

$$(SO_3H)_{1-2} \longrightarrow N=N-N+G$$

$$CH_3$$

$$SO_2X$$

$$N=N$$
 $N=N$
 $N=N$

$$x_{0}^{2}$$
 x_{0}^{2} x_{0

Bevorzugte Farbstoffe sind weiterhin solche, bei denen Fb für einen Farbstoffrest aus der Phthalocyanin-, Formazan- und insbesondere der Triphendioxazinreihe steht.

$$(HO_{3}S)_{0-1} Pc SO_{2}NH SO_{2}X J_{1-2} (70)$$

$$(R_{2}NO_{2}S)_{0-1} Pc SO_{2}NH NH-G' 1-2$$

worin Pc für einen Cu- oder Ni-Phthalocyaninrest steht und die Gesamtzahl der Substituenten am Pc-Gerüst maximal 4 beträgt; E = aliphatisches Brückenglied, insbesondere C₂-C₄-Alkylen und R die obengenannte Bedeutung besitzt.

$$\begin{bmatrix}
T \\
(B \cdot -so_2 - X)_2 \\
(B - NR - G \cdot)_2
\end{bmatrix}$$

vorzugsweise

G'-RN-E'-O XO_2S T O-E'-NR-G'

wobei E' = aliphatisches oder aromatisches Brückenglied, insbesondere gegebenenfalls substituiertes C_2 - C_4 -Alkylen oder gegebenenfalls substituiertes Phenylen und T, R, B, B', G', X die obengenannte Bedeutung haben.

Ganz besonders bevorzugte Farbstoffe der Formel (2) sind solche, bei denen

Hal = Cl oder F, R, R^1 , R^2 = H oder CH_3 ,

 $A = -CH_2CH_2-, -CH_2-CH(CH_3)-, -CH_2-CH_2-CH_2-,$

-CH₂-CH₂-CH₂-NH-SO₃H

sowie der Rest NR1-A-NR2- für

-N N- oder -N N-CH₂CH₂-NH-

steht,

und W =

20

25

30

35

45

50

EP 0 395 951 B1

oder

5

10

15

20

30

45

50

55

mit

$$_{15}$$
 $_{15}$ $_{15$

NHCH2 CH2 OH, N(CH2 CH2 OH)2,

 $NHCH_2\,CH_2\,SO_3\,H,\,N(CH_3)CH_2\,SO_3\,H.$

Die neuen Farbstoffe lassen sich nach den verschiedenartigsten in der Farbstoffchemie üblichen Herstellungsverfahren erhalten. Beispielhaft seien die folgenden genannt:

1) Farbstoffe der Formein

$$(XO_2S-B')$$
 R (B-N-H) loder 2 (75)

10

15

20

30

35

40

45

50

55

werden in bekannter Weise mit 1 oder 2 Äquivalenten Cyanurfluorid, Cyanurchlorid bzw. Cyanurbromid unter Abspaltung von H-Hal zu Verbindungen der Formel

umgesetzt und nachfolgend mit einem Diamin- oder Hydrazinderivat HNR¹-A-NR²H bei pH 6-8 zu Farbbasen der Formel

$$(XO_2S-B')\frac{1}{10der2} = (-B-N)NR^1-A-NHR^2)_{1-2}$$
Hal

kondensiert. Durch erneute Kondensation mit einer Reaktivkomponente, wie z.B. Hal-Z, gelangt man unter Abspaltung von H-Hal zu Farbstoffen der Formel (1).

2) Farbstoffe der Formel (75) werden in analoger Weise wie unter 1) (pH 6-8) mit Verbindungen der Formel

$$\begin{array}{c|c}
\text{Hal} & \text{NR}^1 - A - NR^2 - Z \\
\text{NN} & \text{NN} \\
\text{Hal} & \text{Hal}
\end{array} (78)$$

zu den erfindungsgemäßen Farbstoffen (1) kondensiert. Die Verbindung (78) erhält man ihrerseits durch Umsetzung von Cyanurhalogenid mit Diaminen der Formel HNR¹-A-NHR² und anschließende Reaktion mit Reaktivkomponenten Hal-Z.

- 3) Farbstoffe der Formel (76) werden in entsprechendem Molverhältnis mit Verbindungen HNR¹-A-NR²-Z, die durch Kondensation der Diamine mit Hal-Z resultieren, zu polyfunktionellen Farbstoffen (1) umgesetzt.
- 4) Farbstoffe der Formel (77) mit B = direkte Bindung sind zugänglich, indem man Farbstoffe der Formel (75) mit B = direkte Bindung mit Verbindungen der Formel

$$\begin{array}{c|c}
 & \text{Hal} & \text{NR}^1 - A - \text{NHR}^2 \\
 & \text{N} & \text{N} & \text{Hal} \\
\end{array}$$

bei pH-Werten von 4 bis 5,5 unter H-Hal-Abspaltung kondensiert.

5) Farbstoffe der Formeln (1) und (2) mit dem Rest $-SO_2X = SO_2CH_2CH_2OH$ werden in bekannter Weise zu den Farbstoffen der Formeln (1) und (2) mit dem Rest $-SO_2X = SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ sulfatiert.





6) Vorprodukte von Fb mit 1 oder 2 Resten -SO₂X bzw. 1 oder 2 Resten der Formel

$$\begin{array}{c|c}
-N & N & NR^1 - A - NR^2 - Z \\
R & N & N
\end{array}$$
Hal

10

5

werden miteinander beispielsweise durch Kondensation oder, wie im Falle von Diazo- bzw. Kupplungskomponenten, durch Azokupplung umgesetzt und anschließend gegebenenfalls metallisiert.

Solche Vorprodukte sind beispielsweise bekannte Diazokomponenten, Kupplungskomponenten, 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure-Verbindungen, aromatische oder aliphatische primäre oder sekundäre Amine, Phthalocyaninsulfochloride, Aminophenolverbindungen und Aminobenzoesäure-Verbindungen. Solche Ausgangsverbindungen und deren Reaktionsweisen sind in großer Zahl in der Literatur für die Herstellung von bekannten Farbstoffen beschrieben.

Als Diazokomponenten, die 1 bis 2 Gruppen -SO₂X enthalten, seien genannt:

Anilin-4-\$-sulfatoethylsulfon, Anilin-4-\$-thiosulfatoethylsulfon, Anilin-4-vinylsulfon, Anilin-4-\$-chlorethylsulfon, Anilin-3-\$-sulfatoethylsulfon, Anilin-3-vinylsulfon, 2-Methoxy-anilin-5-\$-sulfatoethylsulfon, 2-Methoxy-anilin-5β-thiosulfatoethylsulfon, 2-Methoxyanilin-5-vinylsulfon, 4-Methoxy-anilin-3-β-sulfatoethylsulfon, 4-Methoxyanilin-3-\(\beta\)-vinylsulfon, 2,5-Dimethoxyanilin-4-\(\beta\)-sulfatoethylsulfon, 2,5-Dimethoxy-anilin-4-vinylsulfon, 2,5-Dimethoxy-anilin-4-β-sulfatoethylsulfon, 2-Methoxy-5-methyl-anilin-4-β-sulfatoethylsulfon, Anilin-2-β-sulfatoethylsulfon, 2-Chloranilin-5-\(\beta\)-sulfatoethylsulfon, 4-Chloranilin-3-\(\beta\)-sulfatoethylsulfon, 3-(3- oder 4-Aminobenzoyl)-aminophenyl-β-sulfatoethylsulfon, 2-Methoxy-5-methyl-anilin-4-vinylsulfon, 6-Carboxy-anilin-3-β-sulfatoethylsulfon, 6-Carboxy-anilin-3-vinylsulfon, 2-Sulfoanilin-4-\beta-sulfatoethylsulfon, 2-Sulfoanilin-4-vinylsulfon, 2,4-Disulfoanilin-5-vinylsulfon, 2-Hydroxyanilin-5-\(\beta\)-sulfatoethylsulfon, 2-Hydroxy-anilin-4-\(\beta\)-sulfatoethylsulfon, 3-Sulfo-2-hydroxy-anilin-5-β-sulfatoethylsulfon, 2-Naphthylamin-8-β-sulfatoethylsulfon, 2-Naphthylamin-6-βsulfatoethylsulfon, 1-Sulfo-2-naphthylamin-6- β -sulfatoethylsulfon, 1-Naphthylamin-4- β -sulfatoethylsulfon, 1- $Sulfo-2-napthylamin-5-\beta-sulfatoethylsulfon, \quad 6-Sulfo-2-naphthylamin-8-\beta-sulfatoethylsulfon, \quad 2-Amino-3-sulfo-2-naphthylamin-8-\beta-sulfatoethylsulfon, \quad 2-Amino-3-sulfo-2-naphthylamin-8-\beta-sulfatoethylsulfon, \quad 3-Sulfo-2-naphthylamin-8-\beta-sulfatoethylsulfon, \quad 3-Sulfo-2-naphthylamin-8-\beta-sulfatoethylsulfon, \quad 3-Sulfo-3-sulfatoethylsulfon, \quad 3-Sulfatoethylsulfon, \quad 3-Sulfatoethylsul$ naphthalin-6,8-bis-(\(\beta\)-sulfatoethylsulfon),2-Brom-1-aminobenzol-4-\(\beta\)-sulfatoethylsulfon, 2,6-Dichlor-1-aminobenzol-4-\(\beta\)-sulfatoethylsulfon, 1-Naphthylamin-5-\(\beta\)-sulfatoethylsulfon, 2-Naphthylamin-5-\(\beta\)-sulfatoethylsulfon, 2-Naphthylamin-8-\(\beta\)-sulfatoethylsulfon, 8-Sulfo-2-napthylamin-6-\(\beta\)-sulfatoethylsulfon.

Geeignete Diazokomponenten mit dem Rest

N-G

45

40

35

50

sind beispielsweise

5

10

15

20

$$H_2N$$
 $NH-G$
 H_2N
 $NH-G$
 H_2N
 NHG

$$H_2N$$
 H_2N
 H_2N
 H_2N
 H_2N
 H_2N
 H_2N
 H_2N
 H_3N
 H_4
 H

Aromatische Monoamine und Diamine, die sowohl als Diazo-als auch als Kupplungskomponente bei der Herstellung von erfindungsgemäßen Disazoverbindungen verwendet werden können, sind beispielsweise: Anilin, 3-Methylanilin, 3-Chloranilin, 2,5-Dimethylanilin, 2,5-Dimethoxyanilin, 3-Methoxyanilin, 3-Methyl-6-methoxyanilin, 3-Aminophenylharnstoff, 3-Acetylamino-6-methylanilin, 2-Amino-4-acetylaminobenzol-1-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-6-β-sulfatoethylsulfon, 1-Naphthylamin-7-β-sulfatoethylsulfon, 1,3-Diaminobenzol, 1,3-Diamino-4-methyl- oder -methoxy-benzol, 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin, 1-Aminonaphthalin-6- oder -7-sulfonsäure, 3-Acetylamino-anilin, 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure, 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure, 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure, 1-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure, 1-N-Acetoacetylamino-4-aminobenzol, 1-N-Acetoacetylamino-4-N-methyl-aminobenzol, 1-N-Acetoacetylamino-3-methyl-aminobenzol, 1-N-Acetoacetylamino-3-methyl-aminobenzol, 1-N-Acetoacetylamino-3-methyl-aminobenzol, 4-Amino-3-sulfo-acetoacetylanilid, 1-(3'-Amino-phenyl)-3-methyl-pyrazolon(5), 1-(4'-Aminophenyl)-3-carboxy-pyrazolon(5), 1-(3'-Sulfo-4'-aminophenyl)-3-carboxy-pyrazolon(5), 1-(3'-Amino-6'-methyl-phenyl)-3-carboxy-pyrazolon(5), 1-(3'-Amino-6'-methyl-phenyl)-3-carboxy-pyr

Aromatische Diamine, die als Tetrazokomponenten zur Herstellung von erfindungsgemäßen Disazo-Verbindungen dienen können, sind beispielsweise:

1,3-Diaminobenzol, 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol, 1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure, 1,4-Diamino-2-methyl-benzol, 1,4-Diamino-2-methoxy-benzol, 1,3-Diamino-4-methyl-benzol, 1,3-Diaminobenzol-5-sulfonsäure, 1,3-Diamino-5-methyl-benzol, 1,6-Diaminonaphthalin-4-sulfonsäure, 2,5-Diamino-4,8-disulfo-naphthalin, 3,3'-Diamino-diphenylsulfon, 4,4'-Diamino-diphenylsulfon, 3,3'-Diamino-diphenylsulfon-disulfonsäure, 4,4'-Diamino-stilben-2,2'-disulfonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 2,7-Diamino-diphenylensulfon-4,5disulfonsäure, 4,4'-Diamino-benzophenon, 4,4'-Diamino-3,3'-dinitro-benzophenon, 3,3'-Diamino-4,4'-dichlorbenzophenon, 4,4'- oder 3,3'-Diamino-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dichlor-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxy- oder -3,3'-dimethyl- oder -2,2'-dimethyl-oder -2,2'-dichlor-oder -3,3'-diethoxy-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-6,6'-dinitro-diphenyl, 4,4'-Diamino-2,2'- oder 3,3'-disulfo-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyloder -3,3'-dimethoxy- oder -2,2'-dimethoxy-6,6'-disulfodiphenyl, 4,4' -Diamino-2,2' ,5,5' -tetrachlor-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dinitro-diphenyl, 4,4'-Diamino-2,2'-dichlor-5,5'-dimethoxy-diphenyl, 4,4'-Diamino-2,2'- oder -3,3'-dicarbonsäure, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenyl-5,5'-disulfonsäure, 4,4'-Diamino-2-nitro-diphenyl, 4,4'-Diamino-3-ethoxy- oder -3-sulfo-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-5-sulfo-diphenyl, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-2,2',3,3'-tetramethyl-diphenylmethan, 4,4'-diamino-diphenylethan, 4,4'-Diaminostilben, 4,4'-Diamino-diphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure, 1,2-Di-(4'-amino-phenoxy)-ethan.

Kupplungskomponenten, die in den erfindungsgemäßen Mono- oder Disazofarbstoffen enthalten sein können oder zu deren Herstellung dienen, sind insbesondere beispielsweise die Verbindungen der Formeln:

10

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mono- und Disazoverbindungen und auch deren Metallkomplexfarbstoffe kann in üblicher Weise vorgegangen werden, indem beispielsweise analog den bekannten
Diazotierungs- und Kupplungsmethoden Umsetzung der diazotierten aromatischen Amine mit den Kupplungskomponenten erfolgt und diese Azoverbindungen gegebenenfalls durch nachfolgende Metallisierung
analog bekannten Verfahrensweisen (s. Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", 4. Ausgabe
 (1965), Band 10/3, S. 452 ff.; Angewandte Chemie 70, 232-238 (1958); Angewandte Chemie 64, 397 (1952))
in die entsprechenden Schwermetallkomplexverbindungen, wie die Kupfer-, Kobalt- oder Chromkomplexverbindungen, überführt.

Andere Umwandlungsreaktionen der Farbstoffe oder deren Vorprodukte, wie Metallisierungsreaktionen, Sulfierungen, Triazolierungen oder Einführung von Acylamino- oder Triazinyl-Gruppierungen, können im allgemeinen in beliebigen Stufen der Farbstoffsynthese vorgenommen werden. Einzelheiten können den nachfolgend aufgeführten Beispielen entnommen werden.

Die angegebenen Formeln sind die der freien Säuren. Bei der Herstellung werden im allgemeinen die Salze erhalten, insbesondere die Alkalisalze wie Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalze. Die Farbstoffe können aber auch als konzentrierte Lösungen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe eignen sich hervorragend zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen OH- oder amidgruppenhaltigen Materialien, insbesondere solchen aus Cellulose und Polyamiden. Sie sind besonders geeignet zum Färben von Cellulosematerialien in Auszieh- und Klotz-Kaltverweilverfahren, sowie zum Bedrucken von Baumwolle und Zellwolle.

Man erhält bei gutem Aufbauvermögen und hohen Fixierausbeuten Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Naßechtheiten.

15 Beispiel 1

25

30

35

45

50

0,1 Mol 1-Aminoethyl-3-sulfomethyl-4-methyl-6-hydroxypyridon (2) werden in Wasser gelöst und mit 0,105 Mol 2,4,6-Trichlortriazin bei 0 bis 5°C und pH = 7,5 umgesetzt. Während der Reaktion wird der pH-Wert mit Sodalösung konstant gehalten. Nach beendeter 1. Kondensation wird mit 0,1 Mol Ethylendiamin versetzt und die Temperatur auf 50°C erhöht, wobei der pH-Wert mit Sodalösung bei 7,5 gehalten wird. Nachdem auch die 2. Kondensation beendet ist, wird der Ansatz auf 0°C gekühlt und mit 0,103 Mol 5-Chlor-2,4,6-trifluorpyrimidin versetzt. Auch während der 3. Kondensation wird der pH-Wert bei 7,5 gehalten. Nach beendeter Kondensation erhält man das Kondensationsprodukt der Formel

0,095 Mol 2-Amino-6-\(\beta\)-sulfatoethylsulfonyl-naphthalin-1-sulfonsäure werden in 300 ml Wasser gelöst und mit Natriumnitritlösung salzsauer diazotiert. Nach dem Entfernen von überschüssigem Nitrit mit Amidosulfonsäure wird die Diazotierung zu der Kupplungskomponente gegeben und der pH-Wert mit Sodalösung auf 5 - 6 eingestellt.

Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff ausgesalzen, abgesaugt, getrocknet und gemahlen. Es resultiert ein in Wasser leicht lösliches gelbes Farbstoffpulver, das den Farbstoff der Formel

5
$$HO_3SOCH_2CH_2O_2S$$
 HO $N=N$ CH_2SO_3H CH_2 $CH_$

enthält. Der Farbstoff färbt Baumwolle stark grünstichig gelb.

Beispiel 2

Ersetzt man im Beispiel 1 die Diazokomponente durch die äquivalente Menge an 1-Amino-4-βsulfatoethyl-sulfonylbenzol und arbeitet ansonsten wie in Beispiel 1 beschrieben, erhält man den Farbstoff der Formel

$$HO_{3}SOCH_{2}CH_{2}O_{2}S$$

$$HO$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{2}SO_{3}H$$

$$HO$$

$$CH_{2}CH_{2}NH$$

$$NHCH_{2}CH_{2}NH$$

$$NHCH_{2}CH_{2}NH$$

$$NHCH_{2}CH_{2}NH$$

Der Farbstoff färbt Baumwolle stark grünstichig gelb.

Analog Beispiel 1 erhält man bei Verwendung der entsprechenden Ausgangsverbindungen D-NH₂, NHR¹-A-NHR², Z-F und

45

50

die grünstichig gelben Farbstoffe der Formel

5

der folgenden Tabelle

10	2		:	r	CH Z	÷	
15				2NH-			—S03H NH-
20	-NR1-A-NR2	CH3 ★	÷	N-CH2CH2NH-	: (2)	:	- NHCH ₂
25				*Z			* Z '
30							
35	R ⁵	-сн ₂ 50 ₃ н	:	:	-CONH2	:	-50 ₃ н
40						S03H	
45	Q	С 202 с н 2 0 5 0 3 н 2 0 5 0 3 н 2 0 5 0 3 н 2 0 5 0 3 н 2 0 5 0 3 н 2 0 5 0 3 н 2 0 5 0 3 н 2 0 5 0 5 0 5 0 5 0 5 0 5 0 5 0 5 0 5 0	≻s²о²нэ²сн²оз€он		осн ₃	ж ³ госн ² сн ² 0 ² г	
50	Bsp.	30505	4 HO3	: :	9	7 ноз	: ©

	1	1					
5		2		:			:
15		-NR1-A-NR2	снз * -иснсн ₂ ин-	ر ع ا	e	сн ₃ * -инснсн ₂ ин-	N-CH2CH2NH-
25			* 1	¥ Z´		¨ T	* 2
30		R5	-cH ₂ SO ₃ H	:	•	- CONH ₂	ŧ
40		a	SO ₃ H) 3	\$03 ₄ \$050 ₃ H		
4 5		Bsp.	SO ₂ CH		11 SO2CH2CH2OSO3H	:	

		•			_	
5	7	CH 2 CH 3	HEOS SO3H	. :	:	·
15	-NR1-A-NR2	N-CH2CH2NH-		HZNH-	CH ₃ + CH ₃ -NH(CH ₂) ₂ NH-	-HN ² H:
20	-NR	* z	=	CH ₃ + -NHCHCH ₂ NH-	* -NH(CH ₂) ₂	CH3 * -NHCHCH2NH-
25						
30	R ⁵	-50 ₃ H	н ₆ 0s2но-	:	:	:
35						
40	D	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	e i	:	:	SO ₂ CH=CH ₂
45	Bsp.	14 SO2C	15	16	1.7	18

5	7	" Z Z Z	· \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \
10		5^Y²	
15	-NR1-A-NR2	N-CH2CH2NH-	SO ₃ H
20	-NR1	(z	-NHCH ₂
25			* Z 1
30	R5	-сн ₂ sо ₃ н	:
35			
40	۵	SO ₂ CH=CH ₂	£
45	Bsp.	302	20

0,1 Mol 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure werden in 400 ml Wasser mit Natronlauge neutral gelöst. Nach Zugabe von 0,105 Mol einer 2,4,6-Trichlortriazinanschlämmung in Wasser, Eis und Emulgator läßt man bei 0 bis 5°C den pH-Wert auf 4 fallen und hält ihn dort mit Sodalösung. Sobald die Kondensation vollständig ist, versetzt man mit 0,1 Mol N-2-Amino-ethyl-piperazin und erhöht den pH-Wert auf 5,5 bis 6,5. Nachdem wiederum die Kondensation vollständig ist, versetzt man bei 0 bis 5°C mit 0,1 Mol 5-Chlor-2,4,6-trifluor-pyrimidin und kondensiert bei pH 6,5, wobei die entstehende Fluorwasserstoffsäure mit Sodalösung neutralisiert wird. Nach Ende der Reaktion wird pH-kontrolliert bei pH 2,8 mit Natriumnitritlösung und HCl

diazotiert. Nach Entfernen des überschüssigen Nitrits mit Amidosulfonsäure wird die Diazotierung zu einer Lösung von 6-Hydroxy-4-methyl-1-(3'-β-Sulfatoethylsulfophenyl)-3-sulfomethyl-pyridon-(2) gegeben und bei pH 5 bis 6 (Soda) gekuppelt. Der Farbstoff wird ausgesalzen, abgesaugt, getrocknet und gemahlen. Es resultiert ein in Wasser leicht lösliches gelbes Pulver, das auf Baumwolle stark grünstichig gelbe Färbungen ergibt.

Der Farbstoff entspricht der Formel

Beispiel 22

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Ersetzt man in Beispiel 21 die Kupplungskomponente durch 1-(4'-\(\beta\)-Sulfatoethylsulfophenyl)-pyrazol-5on-3-carbonsäure und arbeitet ansonsten wie im Beispiel 21 angegeben, erhält man den Farbstoff der Formel

der Baumwolle in grünstichig gelben Tönen färbt.

Beispiel 23

Ersetzt man in Beispiel 21 die 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure durch die 2,5-Diaminobenzolsulfonsäure, erhält man die Diazokomponente der Formel

Durch Diazotierung und Kupplung mit der in Beispiel 22 genannten Kupplungskomponente erhält man den Farbstoff der Formel

Dieser Farbstoff färbt Baumwolle in goldgelben Tönen. Analog zu den beschriebenen Farbstoffen lassen sich auch die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe herstellen, die Baumwolle in den angegebenen Farbtönen färben.

Farbstoff / Farbton

40 grünstichig-gelb

Farbstoff / Farbton

 CH_{3} CH_{3} N=N N=N N+N N+

HO3S
$$N=N$$
 $N=N$
 $N=N$
 $N+CH_2-CH_2-CH_2-NH$
 $N+CH_3$
 N

<u>Beispiel</u>

Farbstoff / Farbton

5

HO3SOCH2CH2O2S

N=N-CH3

gelb

10

C1

NH-N-CH2CH2NH-N

F

50

25

30

Farbstoff / Farbton

Beispiel 36

50

55

Die analog Beispiel 2 hergestellte Diazotierung von 1-Amino-4-sulfatoethylsulfonylbenzol wird mit 4-Acetylamino-2-amino-benzol-1-sulfonsäure versetzt und der pH mit Natriumacetatlösung auf pH 2 angehoben und gehalten. Nach beendeter Kupplung wird bei pH 4 und 0 °C mit 2,4,6-Trichlortriazin acyliert, wobei

entstehende Salzsäure mit Sodalösung neutralisiert wird. Nach Ende der Kondensation wird mit β-Aminoethylpiperazin bei pH 5,5 und 5°C und anschließend bei pH 6,5 mit 5-Chlor-2,4,6-trifluorpyrimidin umgesetzt, wobei der pH-Wert jeweils durch Zutropfen von Natriumhydrogencarbonatlösung konstant gehalten wird. Nach beendeter Kondensation wird der Farbstoff ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Der Farbstoff der Formel

färbt Baumwolle in gelben Tönen.

5 Beispiel 37

Bei Verwendung der entsprechenden Komponenten läßt sich analog Beispiel 36 der Farbstoff der Formel

40 herstellen, der Baumwolle in gelben Tönen färbt.

Analog der Beispiele 36 und 37 lassen sich such die folgenden Farbstoffe herstellen, die Baumwolle in gelben Tönen färben:

55

50

HO3SOCH2CH2O2S

инсосн3

50

0,1 Mol H-Säure werden in 350 ml Wasser alkalisch gelöst, mit Salzsäure auf pH 4 gestellt und mit 0,105 Mol 2,4,6-Trichlortriazin bei 0 °C acyliert, wobei der pH mit Natriumcarbonat bei 4 gehalten wird. Nach beendeter Kondensation ist das Umsetzungsprodukt in Lösung und wird geklärt. Danach wird bei pH 7,5 und 30 °C mit 1,4-Cyclohexylendiamin kondensiert. Zu diesem Produkt gibt man das Kondensationsprodukt aus 2-Aminobenzol-sulfonsäure mit 2,4,6-Trifluortriazin und kondensiert erneut bei pH 7,5 und 10 °C. Bei beiden Kondensationen wird der pH-Wert mit Sodalösung gehalten. Nun werden 0,095 Mol 2-Amino-6-

sulfatoethylsulfonyl-naphthalin-1-sulfonsäure in 300 ml Waser gelöst und mit Natriumnitritlösung salzsauer diazotiert. Nach dem Entfernen von überschüssigem Nitrit mit Amidosulfonsäure wird die Diazotierung zu der Kupplungskomponente gegeben und mit Sodalösung pH 6,5 bis 7 eingestellt und gehalten. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Der so erhaltene Farbstoff der Formel

färbt Baumwolle in blaustichig roten Tönen.

Beispiel 45

20

0,095 Mol 1-Amino-4-sulfatoethylsulfonylbenzol werden in Wasser angeschlagen und mit Natriumnitritlösung diazotiert. Man läßt 30 Minuten nachrühren und entfernt dann überschüssiges Nitrit mit Amidosulfonsäure. Die Diazotierung wird zu der in Beispiel 44 hergestellten Kupplungskomponente gegeben und mit Natriumcarbonatlösung pH 6 bis 7 eingestellt. Nachdem die Kupplung beendet ist, wird der Farbstoff ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen.

Der Farbstoff der Formel

färbt Baumwolle in klaren roten Tönen.

Beispiel 46

Arbeitet man entsprechend dem Beispiel 44 und ersetzt die H-Säure durch die K-Säure, erhält man den Farbstoff der Formel

55

mit dem Baumwolle in klaren roten Tönen bedruckt wird.

5 Beispiel 47

5

10

30

35

40

45

Arbeitet man entsprechend dem Beispiel 45 und ersetzt die H-Säure durch die K-Säure, erhält man den Farbstoff der Formel

mit dem Baumwolle in klaren gelbstichig roten Tönen zu färben bzw. zu bedrucken ist.

Analog den in den voranstehenden Beispielen beschriebenen Verfahren lassen sich bei Verwendung der entsprechenden Ausgangsverbindungen D-NH₂, K-H₂,

und Z-F die Farbstoffe der Formel

55

der Beispiele 48 bis 100 erhalten.

5		chig					
10	Farbton	blaustichig rot		:	*	•	2
15	2-		·	:	:	S Z Z	•
20		NCH2CH2-NH-	-N-CH ₂ CH ₂ NCH ₂ CH ₂ -N- 	-и-сн ₂ сн ₂ осн ₂ сн ₂ -и- 	12CH2-N-		NCH2CH2-NH-
25	* -x-x- -R1	NCH NCH	-N-CH ₂ CH 	-N-CH ₂ CH	-N-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -N H	•	()
30	Hal	5	ច	ច	ប៊	ច	ប
35							
40	- K-	HO ₃ S _E OH	•	i	:	•	:
45		S03H 20803H	ı				
50	ď	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	•	3	:	:	:
	Bei- spiel	84	49	20	51	25	53

5	Farbton	blaustichig rot	:	:	rot	:
10	2-	5 7 =	•		:	
15		·				
20	- 2	NCH2CH2-NH-	:			
25	* -N-A-N- 	() * *				
	•	•				
30	Hal	<u>(s.</u>	ច	ច	1 5	CI
35	- K -	HEOS HEOS	1	ı	±	HE003
40		S ^c o			H03s	
45	ģ	HO3SO-HJCHJCSO-H		£	:	÷
50	Bei- spiel	\$4	54 B	55	56	57

	i	1				
5		Farbton	10 1	1		ı
10		7-				:
15			H ₂ - NH -		-N-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -N- 	ı
20 25		* -N-A-N- R ²	-N NCH2CH2-NH-	:	-N-CH ₂ CH ₂ H	(٢
30	*	Ha 1	le.	ប	ច	ប
35		×	HO SOS	ı	:	
40			OH HEO		:	
4 5		Ġ	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H		•	ı
50		Bei- spiel	80 80	80 80	59	09

5	Farbton	gelbstichig rot	•		:	z.
10	7-		*			:
20	22 	([±])	N-CH ₂ CH ₂ N-		-N-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -N- 	-N-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -N-
25		Υ.	# N-	:	сл Н Н	ט-א- רט ד
30 35		SO ₃ H C1	ច	5	ů.	b
40	-%-	HO ₃ S _E OH	•	ī	:	•
45	-Q	61 H0 ₃ SOCH ₂ CH ₂ O ₂ S	z	:		:
50	Bei- spiel	61 H0 ₃ SOCI	29	63	64	9

50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
Bei- spiel	- 0		-K-	Ha]	* -N-A-N- 		7-		Ferbton
29		>	¥		-N-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ N-	H ₂ CH ₂ N-	2 ×		gelbetichig rot
но ₃ socн ₂ cн ₂ o ₂ s-	₂ сн ₂ 0 ₂ s-	\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	S03H	2 r	— x		¥ :		:
89	ī	HO350H	<u> </u>	ü	•		t		\$
69	:		803 H	ច	* *	N-CH2CH2NH-	:		
20	:			5	*-NCH2	SO ₃ H			•

. 5	Farbton	gelbstichig rol	:	:	:	t
10	2-		:	•		:
15		±				
20	* N-A-N- R1	NCH2CH2-NH-	:	:		£
25	Hall	-H- N- 10	ប	ច	ច	15
30 35		NHCO-	HEOS HEOS			
40	-X-	HO38	HO ₃ S _E OH	•		
4 5	D-		±	73 V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	74 C1CH2CH202S	0 1 75 СН ₃ СОСН ₂ СН ₂ О ₂ S—
50	Bei- spiel	71 H0 ₃ SOCH ₂ CH ₂ 0 ₂ S-	22	7.3 HO ₃ OCH	74 CI	75 CH

5	Farbton	gelbstichig rot	blaustichig rot	2 gelbstichig rot	ż
10	7-	5 - Z	s	CHC12	E T
15					
20	* N-A-N- 	NCH2CH2-NH-	ε	-N-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -N- H	s
25	* ZŒ	• ₇		- X X	_
	Hal	ເວ	CI	ច	ច
30		803Н			
35	,	₩ ₩ ₩ ₩ ₩ ₩ ₩ ₩ ₩ ₩ ₩ ₩ ₩ ₩ ₩ ₩ ₩ ₩ ₩	ı	# H	SO ₃ H
40	!	Ho ₃ S.	SO ₃ H		
45	ď	-02s	(>> 20±	40 ₃ ssc _{H2} c _{H2} c ₂ c
50	Bei- spiel	76 CH ₂ =CH-0 ₂ S ⁻	7.7	сн ₂ =сно ₂ s	H0 ₃ SS

5	Farbton	scharlach		:	:	:
10	2-	S Z Z			:	
15		·				
20	-N- R2	-N-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -N- 		2	NCH2CH2NH-	
25	*	H -N-CH ₂ C	:	•	* *	
	Hal	5	ច	ច	ច	ច
30			± - - - -			
35	¥-	₹ 1	но ₃ е		ŧ	
40 .		So ₃ H _E	* >	2	ı	s
45	à		но ₃ socн ₂ cн ₂ o ₂ s			
50	Bei- spiel	08	но ₃ soсн	82	83	84

5	Farbton	scharlach	:	:	: :	
10			3	:	s 1	:
15		-HN-2	-N-2 H			NCH2CH2NH-
20	*	-NCH2CH2NH-	-NCH ₂ CH ₂ CH ₂ N- H	3	:	-N NCH2
25	На1	ប	м- СН ₂ СН ₂ 0S0 ₃ H С1	ប	Œ	ប
30	¥		₹—B		SO ₃ H	
35	T	B—		HO35	•	=
40		H _E O ₃	> ·	•	•	•
45	ė		но ₃ soсн ₂ сн ₂ o ₂ s			
50	Bei-	85	но ₃ sc	87	80	90

5	-Z Farbton	C1 F orange	: :	:	
15		-HX	ž— =		1
20	- N- A- N- 	NCH2CH2NH-	-N-СН ₂ СН ₂ -N- Н	:	(z
25	Hal	* Z-	ច	¹ 13	ច
30		i i	so ₃ H		
35	¥	HO380H	1	H J	:
40					
45	<u></u>	91 H0 ₃ SOCH ₂ CH ₂ O ₂ S [—]		:	*
50	Bei-	91 H0 ₃ SOC	92	93	94

1	1				
5	Farbton	orange	ŧ	:	÷
10	2-				ı
15		£			<u></u>
20	-x-A-x- 	-N NCH2CH2NH-	:	:	
25	Ha1	15	ច	ច	сн ₂ сн ₂ оѕо ₃ н с1
30		華			. CH ² CI
35		H S S S S S S S S S S S S S S S S S S S	•	8 — 8) 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20
40					
45	-6	95 H03SOCH2CH202S	•	ı	:
50	Bei- apiel	95 H0 ₃ SOC	96	26	86

5	Farbton	orange	ŧ	scharlach		:
10	2-		:	:	:	ī
15			N-CH2CH2NH-		-NCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ N- 	-K2N- H
20	-N-A-N- -R1 R2	¥-=	**	ŧ	-NCH ₂ CH ₂	-NCH ₂ CH ₂ CH ₂ N- H
25	Hal	ច	ច	ច	ច	ច
30		- EF		-		
35	- 14-	HO35	ī	но 350н	:	1
40		H _E O ₂			S	
45	-0	99 но ₃ ѕосн ₂ сн ₂ 0 ₂ ѕ-	:	ī	102 H0 ₃ SOCH ₂ CH ₂ O ₂ S ⁻¹	
50	Bei-	99	100	101	102	103

5	Farbton	scharlsch	:	. HEOS	1	:
10	7-		:	Z = L	TT.	:
15		l)	Ż,	Y = 5		
20	* -N-A-N- -	-исн ₂ сн ₂ сн ₂ и- 	ı	ı	. (z ,
25 .	На1	5	ົວ	ເວ	5	C
30		м- 		<u></u>	- NH - 803H	
35	¥	# J	•	но ³ s	HO.35	:
40		, 1038	SO ₃ H			:
45	à	104 HO3SOCH2CH2O2S	105 H0 ₃ SOCH ₂ CH ₂ 0 ₂ S	:	•	
50	80 e i i i i i i i i i i i i i i i i i i	104 HO ₃ SO0	105 H0 ₃ SC	106	107	108

5	Farbton	scharlach	:
10	7-		. :
15			- _N 2 ₁
20	* -N-A-N-	ر ع	-исн ₂ сн ₂ сн ₂ и-
25	Hal	15	ច
30	- ,	-HM	HEOS-
35		# J	
40			
45	-0		но ₃ socн ₂ сн ₂ o ₂ s—
50	Bei-	109	но ₃ 5

15

0,1 Mol des Azofarbstoffes der Formel

5 OH OH 10 502CH2CH2OSO3H

werden in 1 I Wasser neutral gelöst. Man streut bei Raumtemperatur 28 g Kupfersulfat (CuSO₄ • 5H₂O) ein und hält durch gleichzeitiges Eintropfen von Sodalösung den pH zwischen 5,5 und 6,5. Nach beendeter Kupferung wird der Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt, getrocknet und gemahlen.

Man erhält ein dunkles Pulver, das sich leicht in Wasser löst und Baumwolle nach einem der für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbeverfahren rubin färbt. Der Farbstoff entspricht der Formel

Der in diesem Beispiel verwendete Azofarbstoff wird erhalten, indem man 2-Amino-4-sulfatoethylsulfonylphenol diazotiert und bei pH 5,5 bis 6,5 auf das Kondensationsprodukt kuppelt, das man durch Acylierung von 2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure mit 2,4,6-Trichlortriazin, Kondensation mit dem Diaminoether und Acylierung mit 5-Chlor-2,4,6-trifluorpyrimidin erhält.

Beispiel 112

40

45

In die analog Beispiel 2 hergestellte Diazotierung von 1-Amino-4-sulfatoethylsulfonylbenzol wird das bei pH 4 und 40 °C hergestellte Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxy-3-sulfo-7-(2'-sulfo-4'-aminophenylamino)naphthalin, 2,4,6-Trichlortriazin, β-Aminoethylpiperazin und 5-Chlor-2,4,6-Trifluorpyrimidin gegeben. Durch Einstellen eines pH-Wertes von 6 bis 7 mit Sodalösung wird der Farbstoff der Formel

55

hergestellt. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein dunkelbraunes, leicht in Wasser lösliches Pulver, das Baumwolle braun färbt.

Beispiel 113

20

Ersetzt man im Beispiel 112 die dort angegebene Diazotierung durch die im Beispiel 1 beschriebene Diazotierung, erhält man nach der gleichen Verfahrensweise den Farbstoff der Formel

der Baumwolle ebenfalls in braunen Tönen färbt.

50

45

0,1 Mol des Diazofarbstoffes der Formel

werden in 1 l Wasser neutral gelöst, bei Raumtemperatur mit 28 g Kupfersulfat (CuSO4 • 5H2O) versetzt und durch Eintropfen von Sodalösung bei pH 5,5 bis 6,5 gehalten. Nach beendeter Kupferung wird der Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt, getrocknet und gemahlen.

Man erhält ein dunkelbraunes Pulver, das sich leicht in Wasser löst und Baumwolle nach einem der für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbeverfahren in marineblauen Tönen färbt. Der Farbstoff entspricht der Formel

Der in diesem Beispiel verwendete Disazofarbstoff wird erhalten, indem man 2-Amino-4-sulfatoethylsulfonylphenol diazotiert, bei pH 5,5 bis 6,5 auf 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-1,7-disulfonsäure kuppelt, den resultierenden Aminoazofarbstoff diazotiert und bei pH 5,5 bis 6,5 auf das Kondensationsprodukt kuppelt, das man durch Acylierung von 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure mit 2,4,6-Trichlortriazin, Kondensation mit dem entsprechenden Diamin und Umsetzung mit 5-Chlor-2,4-difluor-6-methylpyrimidin erhält.

0,1 Mol des Azofarbstoffes der Formel

503H NH2 OH

C1 N=N HO3S SO3H $HN-CH_2CH_2CH_2NH$

15

werden in Wasser bei 10°C und pH 7,5 angerührt. Dazu fügt man die wäßrig-salzsaure Diazotierung einer äquivalenten Menge an 2-Amino-6-(2-sulfatoethyl)sulfonyl-1-naphthalinsulfonsäure und hält gleichzeitig durch Zudosieren vom Kaliumhydrogencarbonatlösung den pH konstant zwischen 6,5 und 7,5. Nach durch Zudosieren vom Kaliumhydrogencarbonatlösung den pH konstant zwischen 6,5 und 7,5. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein schwarzes Pulver, das Baumwolle in marineblauen Tönen färbt. Der Farbstoff entspricht der Formel

F C1

$$HN-CH_2CH_2CH_2NH$$
 SO_3H
 $N=N$
 HO_3S
 SO_3H
 $SO_2CH_2CH_2OSO_3H$

Beispiel 116

40

Durch Variation der Diazokomponenten erhält man in analoger Arbeitsweise Beispiel 116:

10

15

25

0,1 Mol 2,4-Diaminobenzolsullonsäure werden in Wasser bei pH 4 und 0 °C mit 2,4,6-Trichlortriazin acyliert. Durch Umsetzung mit Piperazin und erneuter Kondensation mit 5-Chlor-2,4,6-trifluorpyrimidin erhält man die Diazokomponente der Formel

Die bei den Kondensationen entstehende Salzsäure bzw. Flußsäure wird mit Sodalösung neutralisiert. Die wäßrig-salzsaure Diazotierung dieses Kondensationsproduktes wird zu dem Azotarbstoff der Formel 20

HO₃S
$$N=N$$
 $SO_2CH_2CH_2OSO_3H$

gegeben und der pH-Wert durch Eintropfen von Sodalösung bei 6,5 gehalten. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein schwarzes Pulver, das Baumwolle in marineblauen Tönen färbt. Der Farbstoff entspricht der Formel

Baumwolle in malineoloosis
$$SO_3H$$
 SO_3H SO_3H SO_3H SO_3H $SO_2CH_2CH_2OSO_3H$

Beispiel 118

45

50

0,1 Mol wäßrig-salzsauer diazotiertes 2-Amino-6-sulfatoethylsulfonylnaphthalin wird mit der äquivalenten Menge neutral gelöster 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure tropfenweise versetzt. Nachdem die saure Kupplung beendet ist, gibt man die Diazotierung aus Beispiel 117 hinzu und stellt mit Sodalösung pH 6,5 ein. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff ausgesalzen isoliert, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein schwarzes Pulver, das Baumwolle in marineblauen bis schwarzen Tönen färbt. Der Farbstoff entspricht der Formel

Analog zu den beschriebenen Methoden lassen sich auch die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe herstellen, die Baumwolle im angegebenen Farbton färben.

Farbton

10

5

15

20

25

30

35

40

45

50

Farbstoff Beispiel HEOS,

marineblau -so₂сн₂сн₂озо₃н

-so₂сн₂сн₂оsо₃н NH2 HO SO3H 120

marineblau

Beispiel 123 55

Zu der analog Beispiel 2 hergestellten Diazotierung von 1-Amino-4-sulfatoethylsulfonylbenzol wird die äquivalente Menge an 5-Amino-2-naphthalinsulfonsäure gegeben und der pH-Wert durch Zugabe von Natriumacetatlösung auf 4,5 gestellt. Nach 2 Stunden Rühren bei 10 bis 15°C ist keine Diazotierung mehr nachweisbare. Es wird auf 0 bis 5°C abgekühlt und salzsauer mit Natriumnitritlösung diazotiert. Nach 1 Stunde wird überschüssige salpetrige Säure mit Amidosulfonsäure zerstört. In die Diazotierung wird 8-Amino-1-naphthalinsulfonsäure eingetragen, der pH-Wert auf 4 bis 5 mit Sodalösung angehoben und 2 Stunden nachgerührt. Nach beendeter Kupplung wird mit dem Kondensationsprodukt der Formel

acyliert. Der Farbstoff wird ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein dunkelbraunes Farbstotlpulver, das den Farbstotl der Formel

enthält und Baumwolle in braunen Tönen färbt.

Beispiel 124

Nach der Arbeitsweise des Beispiels 123 erhält man unter Verwendung der Diazotierung von 2-Amino-6-sulfatoethylsulfonyl-naphthalin-1-sulfonsäure den Farbstoff der Formel

der Baumwolle nach den für Reaktivfarbstoffe üblichen Applikationsmethoden in braunen Tönen färbt.

Beispiel 125

25

55

Nach der Arbeitsweise des Beispiels 123 erhält man unter Verwendung der Diazotierung von 7-Amino-3-sulfatoethylsulfonyl-naphthalin-1-sulfonsäure, m-Toluidin als 2. Kupplungskomponente und Morpholin als Schutzamin, den Farbstoff der Formel

35
$$HO_{3}SOCH_{2}CH_{2}O_{2}S$$

$$SO_{3}H$$

$$C1$$

$$NH$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$SO_{3}H$$

$$SO_{3}H$$

der Baumwolle in braunen Tönen färbt.

Analog zu den beschriebenen Methoden lassen sich auch die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe herstellen, die Baumwolle im angegebenen Farbton färben.

Farbton

braun

braun

15

10

5

20

25

30

35

40

45

50

55

Farbatoff но₃ sосн₂сн₂0₂s. Beispiel

126

127

нозгосн2сн2025

128

Beispiel 129

30,3 Teile 2-Naphthylamin-4,8-disultonsäure werden in 400 Volumenteilen Eiswasser suspendiert. Es werden 25 Gewichtsteile conc. Salzsäure zugefügt und mit 20 Volumenteilen 5n-Natriumnitritlösung diazotiert. Es wird noch 1 Stunde bei 0 bis 5 °C nachgerührt und dann überschüssige salpetrige Säure mit wenig Amidosulfonsäure zerstört. Dann werden 33,1 Teile 1-Naphthylamin-6-β-sulfatoethylsulfon zugegeben und durch Natriumacetat wird der pH-Wert langsam auf 4,5 erhöht. Bei diesem pH-Wert wird noch 2 Stunden bei 10 bis 15°C nachgerührt, bis keine freie Diazoniumverbindung mehr nachweisbar ist. Dann wird wieder auf 0 bis 5°C abgekühlt, 35 Teile einer conc. Salzsäure und anschließend 22 Volumenteile einer 5n-Natriumnitritlösung zugefügt. Es wird 1 Stunde bei 0 bis 5°C nachgerührt und dann wenig Amidosulfonsäu-

In die Lösung werden dann 22,5 Teile 1-Naphthylamin-8-sulfonsäure eingetragen und mit etwa 15 re zugegeben. Teilen Soda wird ein pH-Wert von 4 bis 5 eingestellt und gehalten, wobei 2 Stunden nachgerührt wird. Die Farbstofflösung wird dann auf pH 5,5 bis 6,0 gestellt und auf 20 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur und bei diesem pH-Wert gibt man die äquivalente Menge des Kondensationsproduktes aus Beispiel 123 hinzu, hält den pH-Wert mit Sodalösung und läßt dann 1 Stunde nachrühren. Der Farbstoff wird mit Kalium- und Natriumchlorid aus der Lösung isoliert.

Nach dem Trocknen bei 40 bis 50 °C und Mahlen erhält man ein schwarzes Farbstoffpulver der Formel

Diese Verbindung besitzt sehr gute Farbstoffeigenschaften und färbt Baumwolle und Wolle nach den üblichen Färbe- und Druckmethoden für Reaktivfarbstoffe in braunen Tönen mit sehr guten Naßechtheitsei-

Durch Verwendung der in den Beispielen 115 und 119 eingesetzten Diazokomponenten als Kupplungsgenschaften. komponenten lassen sich die folgenden Farbstoffe herstellen:

55

Farbton

Beispiel 129

5

10

15

20

25

30

35

45

gelb SO3H NHCH2CH2CH2NI

Beispiel 130

gelb SO₃H 50₃H NH NCH2CH2NI

Beispiel 131

0,2 Mol der Verbindung

dargestellt durch Umsetzung von 1-Chlor-2-(\(\beta\)-Hydroxyethylsulfonyl)-4-nitrobenzol mit dem Eisessigadukt des Diamins der Formel

in Isopropanol und anschließender katalytischer Hydrierung mit Raney-Nickel und Wasserstoff, werden bei 80 °C mit 0,1 Mol Chloranil in Isopropanol und Gegenwart von Natriumacetat kondensiert. Das dunkelbraune, ausgefallene Produkt der Formel

wird abgesaugt, getrocknet und in 250 ml 20%iges Oleum eingetragen. Zu diesem Ansatz fügt man Kaliumperoxodisulfat hinzu und erwärmt stufenweise bis auf 40 bis 50°C. Anschließend wird auf Eis ausgetragen, die blaue Farbbase der Struktur

isoliert, in Wasser angeschlagen und mit 0,2 Mol des Kondensationsproduktes der Formel

Der Farbstoff wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein bei 20 °C und pH 6,5 bis 7,5 kondensiert. dunkles Farbstoffpulver, das den Farbstoff der Formel

50

35

40

45

enthält und Baumwolle und Wolle nach den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbe- und Druckmethoden in blauen Tönen färbt.

Beispiel 132

5

10

15

20

25

30

35

40

127 g des Farbstoffes (3-Amino-4-sulfophenyl-aminosulfonyl)-(3-8-sulfatoethylsulfonyl-phenylamino-sultonyl)-kupterphthalocyanin-disultonsäure (hergestellt durch Mischkondensation von Kupterphthalocyanin-(3)tetrasulfochlorid mit 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure und 3-β-Sulfatoethylsulfonyl-anilin in wäßriger Lösung in Gegenwart von Pyridin bei pH 6 bis 7,5) werden in Wasser unter Zusatz von Natriumbicarbonat neutral gelöst. Zu dieser Lösung gibt man das Kondensationsprodukt aus Beispiel 129 und hält bei 20°C den pH durch Zutropfen von Sodalösung zwischen 6 und 6.5.

Nachdem die Kondensation beendet ist, wird geklärt und aus dem Filtrat der Farbstoff durch Zugabe von Kochsalz abgeschieden. Nach dem Absaugen, Trocknen und Mahlen erhält man ein blaues Farbstoffpulver, das sich leicht in Wasser mit türkisblauer Farbe löst.

Der Farbstoff entspricht der Formel

Er färbt Baumwolle in türkisblauer Nuance.

Analog zu der Arbeitsweise in Beispiel 132 lassen sich die nachfolgend aufgeführten Farbstoffe herstellen, die Baumwolle im angegebenen Farbton färben.

Beispiel 133

Farbton auf Baumwolle

Beispiel 134

20
$$C1 F$$

$$C1 F$$

$$CH_{2}NH N$$

$$F$$

$$HO_{3}S$$

$$SO_{2}-NH-CH_{2}CH_{2} - SO_{2}-CH_{2}CH_{2}-OSO_{3}H$$

türkis

35

40

45

50

Beispiel 135

10

15

20

25

35

45

50

Farbton auf Baumwolle

Beispiel 136

135 g des Farbstoffes (3-Amino-4-β-sulfatoethylsulfonylphenylaminosulfonyl)-kupferphthalocyanin-trisul-Beispiel 137 fonsäure werden neutral gelöst. Die Lösung wird auf 25°C erwärmt, mit dem Kondensationsprodukt der Formel

versetzt und dann hält man den pH durch Zugabe von Natriumbicarbonat bei 5,5 bis 6,0. Nach beendeter Kondensation wird die Farbstofflösung geklärt und aus dem Filtrat der Farbstoff durch Zugabe von Kochsalz ausgesalzen. Nach dem Absaugen, Trocknen und Mahlen erhält man ein blaues Farbstotfpulver, das sich

mit türkisblauer Farbe in Wasser löst. Der Farbstoff entspricht der Formel

und färbt Baumwolle in echten, türkisblauen Farbtönen.

Die als Ausgangsprodukt verwendete Verbindung wird wie folgt hergestellt: Kupterphthalocyanintrisulfochloridmonosulfonsäure wird mit 1,3-Diaminobenzol-4-\(\beta\)-hydroxyethylsulfon in wäßriger Lösung bei pH 6 bis 7 kondensiert. Das Kondensationsprodukt wird durch Zugabe von Schwefelsäure abgeschieden, isoliert und getrocknet. Nach dem Mahlen wird die Substanz nach den üblichen Methoden in Schwefelsäure (Monohydrat) verestert. Die Mischung wird dann unter Rühren auf Eis gegeben, die ausgeschiedene Verbindung wird auf der Nutsche isoliert und unter Zusatz von Natriumbicarbonat neutral in Wasser gelöst.

25

5

10

30

35

40

45

50

Analog der geschilderten Arbeitsweise erhält man folgende Farbstoffe:

Beispiel 138

Farbton auf Baumwolle

Beispiel 139 20

30

grünstichig türkis

Beispiel 140

Beispiel 141

50

55

52 g des Farbstoffes 1-Amino-4-(3'-amino-4'-β-hydroxyethylsulfonyl-phenylamino)-anthrachinon-2-sultonsäure (hergestellt durch Kondensation von 1,3-Diaminobenzol-4-\(\beta\)-hydroxyethylsulton und 1-Amino-4brom-anthrachinon-2-sulfonsäure) werden als trockene, gemahlene Ware unter Rühren in 200 g Monohydrat eingetragen. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren und gießt die Lösung dann unter Rühren auf

10

15

20

25

30

35

40

Der ausgeschiedene Farbstoff wird dann abgesaugt, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen eine Mischung von 500 g Eis und 150 g Kaliumchlorid. und in 300 Teilen Wasser unter Zugabe von Natriumbicarbonat neutral gelöst.

Nach Zugabe des Kondensationsproduktes der Formel

stellt man mit Sodalösung auf pH 6 und hält den pH durch Eintropfen von Sodalösung zwischen 5 und 6. Nach beendeter Kondensation wird geklärt und aus dem Filtrat der Farbstoff durch Aussalzen abgeschieden. Nach einem der für Reaktivfarbstoffe üblichen Applikationsverfahren erhält man auf Baumwolle ein klares Blau mit guten Allgemeinechtheiten.

Der Farbstoff entspricht der Formel

Beispiel 142 1-Amino-4-(2'-methyl-5'-amino-4'-6-hydroxyethylsultonyl-phenylamino)anthrachinon-2-sulfonsäure (hergestellt durch Kondensation von 1-Amino-4-brom-anthrachinon-2-sulfonsäure und 2,4-Diaminotoluol-5-β-hydroxyethylsulfon) werden analog Beispiel 141 umgesetzt.

Es wird der Farbstoff der Formel

5

25

35

40

5

$$0 \text{ NH}_2$$
 0 NH_2
 0 NH_2

erhalten, der auf Baumwolle und Wolle ein echtes, klares Blau färbt. Nach der Arbeitsweise von Beispiel 141 lassen sich folgende Farbstoffe herstellen

Beispiel 143

grünstichig blau

Beispiel 144

Beispiel 145

10

15

20

23,3 g 2-Carboxyphenylhydrazin-4-sulfonsäure und 21,3 g 4-Acetaminobenzaldehyd-2-sulfonsäure werden in wäßriger Lösung kondensiert und das erhaltene Hydrazon in Gegenwart von Soda und 25 g Kupfersulfat mit der Diazoniumverbindung von 22,7 g 2-Aminophenol-4-(β-hydroxyethyl)sulfon gekuppelt. Nach beendeter Reaktion wird unter Zusatz von 15 g Soda so lange bei 100°C verseift, bis dünnschichtchromatographisch eine vollständige Verseifung der Acetylgruppe nachgewiesen werden kann. Der Farbstoff wird dann durch Zugabe von Natriumchlorid ausgeschieden, isoliert und getrocknet. Nach dem Mahlen wird das Farbstoffpulver unter Rühren in Pyridin eingetragen.

Man erwärmt auf 80 °C und gibt die gleiche Menge an Amidosulfonsäure wie an Farbstoffpulver hinzu. Die Temperatur steigt hierbei bis auf 105°C an. Bei 100 bis 105°C wird noch 1/2 Stunde nachgerührt. Dann wird Pyridin durch Abdestillieren und Trocknen im Vakuum entfernt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit dem Kondensationsprodukt der Formel

bei pH 6 bis 6,5 kondensiert. Nach beendeter Reaktion wird der Farbstoff mit Natriumchlorid abgeschieden, isoliert und getrocknet.

Nach dem Mahlen erhält man ein Farbstoffpulver, das das Natriumsalz der Verbindung der Formel

enthält und Baumwolle mit blauer Nuance färbt.

Weitere erfindungsgemäße blaue Reaktivfarbstoffe erhält man, wenn man wie in Beispiel 145 beschrieben, die folgenden Phenylhydrazine und aromatischen Aldehyde zu Hydrazonen umsetzt, mit den ebenfalls nachfolgend angegebenen Diazokomponenten in Gegenwart von CuSO4 kuppelt und die entstandenen Farbstoffe analog Beispiel 145 verseift, sulfatiert und mit

acyliert.

10

15

25

30

35

40

5

Beispiel	Phenylhydrazin	Aldehyd		Farbton auf Baumwolle
146	2-Carboxy-5-(β-hydroxy-ethyls-	Benzaldehyd	3-Acetylamino-4-hydroxy-5-amino- benzolsulfonsäure 4-\$-Hydroxyethylsulfonyl-2-amino- phenol-6-sulfonsäure	blau
		Benzaldehyd		blau
		1	prierior o comp	

Die folgenden erfindungsgemäßen Farbstoffe lassen sich analog den beschriebenen Farbstoffen herstel-20 ien:

Beispiel 148

blaustichiges Rot

Beispiel 149

grünstichiges Gelb

50

45

Farbton auf Baumwolle

Beispiel 150

Beispiel 151

Patentansprüche

1. Farbstoffe der Formel

$$(XO_{2}S-B'-) = (B-N) + (B-N) + (1)$$

$$(XO_{2}S-B'-) = (B-N) + (B-N) + (1)$$

$$(XO_{2}S-B'-) = (B-N) + (B-N) +$$

worin

5

15

Fb

= Rest eines Farbstoffes der Mono- oder Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Xanthen-, Thioxanthon-,

Naphthochinon-, Stilben- oder Triphenylmethanreihe,

= direkte Bindung oder Brückenglied an ein Ring C-Atom eines aromatisch-carbocy-B bzw. B'

clischen oder an ein Ring C- oder -N-Atom eines aromatisch-heterocyclischen Ringes

in Fb.

= CH = CH2 oder CH2CH2-Y, worin Х

= alkalisch eliminierbarer Rest,

= H oder C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert sein kann, wobei Υ R, R1, R2 10

auch für eine C1-C4-Alkylen-Einheit stehen kann, R1-R2

= direkte Bindung oder aliphatisches, cycloaliphatisches bzw. gemischt aromatisch-aliphati-Hal sches Brückenglied, das gegebenenfalls Heteroatome wie N,O, S oder SO₂ enthalten kann, Α

und wobei der Rest -NR¹-A-NR²- auch Teil eines gesättigten heterocyclischen Systems sein

kann,

und

= faserreaktiver Rest, der frei ist von chromophoren Substituenten. Z

Farbstoffe gemäß Anspruch 1 der Formel

$$xo_2s = Fb = N \qquad N-A-N-W \qquad (2)$$
Hal

30

25

worin Fb, X, Hal, R, R¹, R² und A die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und W für einen faserreaktiven Pyrimidinyl-, Dichlortriazinyl-, Monochlortriazinyl- bzw. Monofluortriazinyl-Rest steht.

Farbstoffe gemäß Anspruch 1, der Formel (4) sowie deren Metallkomplexe

$$\left[\begin{array}{c}D-N=N-K\end{array}\right]_{B-NR-G}^{(SO_2X)_{1oder2}} \tag{4}$$

40

worin

D 45 G = Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe,

55

50

Κ

= Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin-, Acetessigsäurearylid- oder heterocyclischen Reihe; in der heterocyclischen Reihe vorzugsweise ein Pyrazolon- oder Pyridon-Rest und



die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben. Z, X, B, R, R¹, R² und Hal

4. Farbstoffe gemäß Anspruch 1 bzw. 3 der Formeln (5a) und (5b)

X-SO₂-D-N = N-K-B-NR-G (5a)

G'-NR-B-D-N = N-K'-SO₂-X (5b)

worin

5

10

= -CH = CH₂ oder CH₂CH₂OSO₃H, Х

G'

15

20 W

25

40

45

50

55

Hal (3c) (3b) (3a)

30 oder 35 (F,C1)

(3e) (3d)

worin

= F, Cl, Br Hal

= H, Cl, Br, CN oder C1-C4-Alkylsultonyl, L

L'

= unabhängig voneinander H, Cl, Br, F oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl, wobei Z¹ und Z² nicht Z^1,Z^2 gleichzeitig für H oder C₁-C₂-Alkylsulfonyl stehen,

= CH₃, CH₂CI, CHCl₂, CCl₃, CH₂F, CF₃, CHClF, CCl₂F, CHBrF oder CBr₂F,

= CH₃, CH₂CI, CHCl₂, CCl₃, CHClF, CCl₂F, CClF₂ oder CF₃, M M

= H oder ein gegebenenfalls substituierter C1-C4-Alkyl- bzw. cycloaliphatischer Rest und R

= R' oder ein gegebenenfalls substituierter Phenyl-, Benzyl-, Naphthyl- oder Hetarylrest oder eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe, R"

R' und R' zusammen mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest bilden können, = Rest einer Kupplungskomponente aus der Pyrazolon-, Pyridon- oder Acetessig-Kʻ säurearylid-Reihe ist, und

die in Anspruch 1 bzw. 3 genannte Bedeutung zukommt. D, K, R und B

5. Farbstoffe gemäß Anspruch 1 der Formeln

$$xo_2s \xrightarrow{R^4} N=N \xrightarrow{R^3} R^5$$

$$CH_2CH_2-NH-G$$
(6)

$$B'' = -(-CH_2-)\frac{1}{2-3}$$

$$(SO_3H)_{0-2} = N=N + R^3$$

$$+ O + CH_2CH_2NH-G$$

$$SO_2X + CH_2CH_2NH-G$$
(8)

worin

R³ = H, C₁-C₄-Alkyl, insbesondere CH₃ und CH₂SO₃H, COOH,

R⁴ = H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cl, Br, COOH, SO₃H

R⁵ = H, SO₃H, CH₂SO₃H, Cl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Carbonamid, insbesondere CONH₂ sowie

Carbonsäuremono- und -di-C₁-C₄-alkylamid.

 $(CH_3)_{0-1}$ NH-G NH-G

$$X-O_2S$$

$$HO$$

$$HO_3S$$

$$NH-G$$

$$(10)$$

$$X-O_2S$$

$$R^4$$

$$N=N$$

$$R^7$$

$$R^7$$

$$R$$

$$R$$

EP 0 395 951 B1

$$(HO_3S)_{0-2}$$
 $N=N$
 $N=N$
 R^7
 $N=G$
 R^6
 R
(13)

$$(HO_3S^{-}) \xrightarrow{0-3} N^{-}SO_2X$$

$$(SO_3H)_{0-2} (14)$$

= H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acylamino, insbesondere C₁-C₄-Alkylcarbonylamino oder worin Arylcarbonylamino wie gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbonylamino, C₁-C₄-Alkylsulfo-20 H_e nylamino, Cl, Br, Aminocarbonylamino, C1-C4-Alkylsulfonylamino, Arylsulfonylamino,

= H, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, OH, SO_3 H R⁷

5

45

50

55

$$x-0.2$$
S $+0.3$ S $+0.$

35 OH (503H)0-1 (16) но₃s 40 XO2S (SO3H)0-1

$$(HO_3S)_{0-1}$$
 $(HO_3S)_{0-1}$
 $(HO_3S)_{0-1}$
 $(HO_3S)_{0-1}$
 $(HO_3S)_{0-1}$

$$R^4$$
 $N=N$
 $N=N$
 $N=G$
 $N=0$
 $N=0$

$$(HO_3S)_{0-1}$$
 $N=N$
 $N=N$
 $NR-G$
 (19)
 $X-O_2S$
 HO_3S
 $(SO_3H)_{0-1}$

25

$$N=N$$
 $N=N$
 $NR-G$
 $N=N$
 $N=N$

1:2-Metailkomplexe von Farbstoffen

40
$$R^4$$
 $N=N$ $NR-G$ (21)

45 SO_3H $(SO_3H)_{0-1}$

insbesondere die Cr- und Co-Komplexe, die zwei Farbstoffe (21) oder einen Farbstoff (21) und einen beliebigen anderen metallkomplexbildenden Farbstoff, insbesondere einen Azo- oder Azomethinfarbstoff enthalten.

 $x-0_2$ S SO_3H NH-G (22)

$$(SO_3H)_{0-2}$$
 OH NH-G (23)
 $N = N + NH + NH + G$ (23)
 $N = N + NH + G$

$$(HO_3S)_{0-1}$$
 SO_3H
 CH_3
 OH
 $(SO_3H)_{1-2}$
 $(CH_2)_{0-1}^{OH}NR-G$
 $(H,CH_3,C1,OCH_3)$

$$(HO_3S)_{0-2} CH_3 OH (SO_3H)_{1-2} (28)$$

$$XO_2S (CH_2)_{0-1}^{-1}NR-G (H,CH_3,C1,OCH_3)$$

$$X-0_2$$
S $H0_3$ S $(H,S0_3H)$ $S0_3H$ $S0_3H$ $S0_3H$

$$SO_3H$$
 OH NH_2 SO_2-X (30)

 $G-RN(CH_2)_{0-1}$ HO_3S SO_3H

$$G-RN(CH_2)_{0-1}$$
 HO_3 S
 SO_3H
 $N=N$
 SO_3H
 SO_3H
 SO_2-X

$$SO_3H$$
 OH NH_2 $(SO_3H)_{0-2}$ $(32)_{0-1}$ $OH_{03}S$ SO_3H

20
$$(HO_3S)_{0-1} SO_3H$$
 $OH NH_2$ $(SO_3H)_{0-2}$ (34) HO_3S SO_3H SO_2-X

$$R^4$$

$$N=N$$

$$N=N$$

$$SO_3H$$

$$SO_3H$$

40
$$(HO_3S)_{0-2}$$
 $N=N=N=N=N$ $N=0$ $N=0$

HO₃S

$$N=N$$
 $N=N$
 $N=N$

$$(HO_3S)_{0-2} = N = N - N = N - N - G$$

$$XO_2S \qquad XO_3H \qquad (A0)$$

$$\begin{bmatrix}
(HO_3S)_{0-1} \\
COO \\
CU
\\
N
\\
(SO_3H)_{0-1}
\end{bmatrix}$$

$$(-CH_2-)_{0-1}^{N-G} \\
R$$

$$(41)$$

$$(SO_3H)_{0-1}$$

worin Pc für einen Cu- oder Ni-Phthalocyaninrest steht und die Gesamtzahl der Substituenten am Pc-Gerüst maximal 4 beträgt;

wobei T = Cl, Br, OCH₃ und G, X, R die in den Ansprüchen 1 und 3 angegebene Bedeutung haben.

6. Farbstoffe gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 der Formeln

$$G \cdot -NH$$

$$N = N + CH_3(CO_2H)$$

$$(SO_3H)_{0-1} + HO$$

$$+ SO_2X$$

$$xo_2s \xrightarrow{R^4} N=N \xrightarrow{R^3} R^5$$

$$CH_2 - NH-G$$
(46)

$$(HO_3S)_{1-2} = NH_2$$

$$XO_2S = NH-G$$
(48)

 $XO_2S \xrightarrow{R^4} N=N \xrightarrow{NH-G} NH-G. \tag{49}$

16 $(HO_3S)_{1-2}$ N=N N+G SO_3H

5

20

25

35

40

55

 xo_2s N=N N-G $So_3H)_{0-1}$ So_3H

 $_{30}$ $_{XO_2S}$ $_{HO_3S}$ $_{OH}$ $_{N-G}$ $_{N-G}$ $_{(SO_3H)_{Q-1}}$

 xo_2s Ho_3s NH-G (53)

 $xo_2s \xrightarrow{R^4} OH NH-G'$ $+o_3s so_3H$ (54)

 $(HO_3S)_{0-2}$ OH NH-G. (55) XO_2S HO_3S SO_3H

 $(50_3H)_{0-1}$ OH NH-G' $H0_3S$ $S0_3H$

(HO₃S) 0-1 HO₃S OH NH-G (57)

N = N N =

 R^4 N=N N=N N-G N=0 N=0 N=0 N=0 N=0

 R^4 N=N N=N N=N (60) N=N (CH_2) N=N R

55

50

5

10

15

20

25

30

35

40

NH2 OH HO3S (SO3H)0-1 (61) (cH₂) so₃H но_зś xo₂s R (62) xo₂s so₃H HO3S so₃H -NH-G, (63) 20 снз xo₂s so₃H 25 ин-G 30 ocH3 sੇo₃ਮ но₃s

(64)

ŅН-G∶ но35 (65) so₃H нозѕ xo_2s

(66) NH-G' с́нз (\$03H)2-3 so₂x

55

50

35

40

45

5

10

$$(SO_3H)_{1-2}$$
 $N=N$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3

$$N=N - \frac{1}{(SO^3H)^{1-2}}$$

$$N=N - \frac{1}{(SO^3H)^{1-2}}$$
(68)

$$xo_2s$$
 Ho_3s
 So_3H
 So_3H
 So_3H
 So_3H
 So_3H
 So_3H
 So_3H

$$(HO_3S)_{0-1} Pc$$

$$(SO_2NH SO_2X 1-2 (70))$$

$$(R_2NO_2S)_{0-1} (SO_3H)_{0-2}$$

$$NH-G 1-2$$

$$(HO_3^{5})_{0-1} Pc = SO_2NH SO_2X 1-2 (71)$$

$$(R_2NO_2^{5})_{0-1} (SO_2^{N-E-NR-G'})_{1-2}$$

worin Pc für einen Cu- oder Ni-Phthalocyaninrest steht und die Gesamtzahl der Substituenten am Pc-Gerüst maximal 4 beträgt; E = aliphatisches Brückenglied, insbesondere C₂-C₄-Alkylen,

$$\begin{bmatrix}
T \\
(B-NR-G)_2
\end{bmatrix}$$
(72)

wobei T, R, B, B', G', X, R3, R4, R5 die in den Ansprüchen 1 bis 5 genannte Bedeutung haben.

- 7. Verwendung der Farbstoffe der Ansprüche 1 bis 6 zum Färben und Bedrucken von natürlichen und
 synthetischen OH- oder amidgruppenhaltigen Materialien.
 - 8. Mit den Farbstoffen der Ansprüche 1 bis 6 gefärbte oder bedruckte OH- oder amidgruppenhaltige Materialien.

20 Claims

1. Dyestuffs of the formula

 $(XO_{2}S-B-) = \frac{R^{1} R^{2}}{1-2} + \frac{R^{1} R^{2}}{1-2} + \frac{R^{1} R^{2}}{1-2}$ Hal

35	wherein Fb	= the radical of a dyestuff of the mono- or polyazo, metal complex azo, ant raquinone, phthalocyanine, formazan, azomethine, dioxazine, phenazine, xanthen thioxanthone, naphthoquinone, stilbene or triphenylmethane series, a direct bond or bridge member to a ring C atom of an aromatic-carbocyclic ring.
40	B and B' X Y R, R ¹ and R ²	 a direct bond or bridge member to a ting or to a ring C or N atom of an aromatic-heterocyclic ring in Fb, CH = CH₂ or CH₂CH₂-Y, wherein a radical which can be eliminated under alkaline conditions, H or C₁-C₄-alkyl, which can optionally be substituted, and wherein can also represent a C₁-C₄-alkylene unit,
45	R¹-R² Hal A	= F, Cl or Br, = a direct bond or an aliphatic, cycloaliphatic or mixed atomatic-aliphatic bridge = a direct bond or an aliphatic, cycloaliphatic or mixed atomatic-aliphatic bridge = a direct bond or an aliphatic, cycloaliphatic or mixed atomatic-aliphatic bridge = a direct bond or an aliphatic, cycloaliphatic or mixed atomatic-aliphatic bridge = a direct bond or an aliphatic, cycloaliphatic or mixed atomatic-aliphatic bridge = a direct bond or an aliphatic, cycloaliphatic or mixed atomatic-aliphatic bridge = a direct bond or an aliphatic, cycloaliphatic or mixed atomatic-aliphatic bridge = a direct bond or an aliphatic, cycloaliphatic or mixed atomatic-aliphatic bridge = a direct bond or an aliphatic, cycloaliphatic or mixed atomatic-aliphatic bridge = a direct bond or an aliphatic, cycloaliphatic or mixed atomatic-aliphatic bridge member, which can optionally contain hetero atoms, such as N, O, S or SO ₂ , and wherein the radical -NR ¹ -A-NR ² - can also be part of a saturated heterocyclic

and

Z = a fibre-reactive radical which is free from chromophoric substituents.

system,

2. Dyestuffs according to Claim 1 of the formula

$$XO_{2}S = Fb = N - A - N - W$$

$$10$$

$$10$$

wherein Fb, X, Hal, R, R¹, R² and A have the meaning given in Claim 1 and W represents a fibre-reactive pyrimidinyl, dichlorotriazinyl, monochlorotriazinyl or monofluorotriazinyl radical.

3. Dyestutts according to Claim 1 of the formula (4) and metal complexes thereof

$$\left[D-N=N-K \right]_{B-NR-G}^{(SO_2X)_{1OT2}}$$
 (4)

wherein

D

G

= the radical of a diazo component of the benzene or naphthalene series,

30

35

40

25

15

K

= the radical of a coupling component of the benzene, naphthalene, acetoacetic acid arylide or heterocyclic series; and in the heterocyclic series, preferably a pyrazolone or pyridone radical and

Z, X, B, R, R¹, R² and Hal

have the meaning given in Claim 1.

4. Dyestuffs according to Claim 1 or 3 of the formulae (5a) and (5b)

$$X-SO_2-D-N = N-K-B-NR-G'$$
 (5a)

45

$$G'-NR-B-D-N = N-K'-SO_2-X$$
 (5b)

wherein

$$\begin{array}{ll} \text{nerein} \\ \chi & = -\text{CH} = \text{CH}_2 \text{ or } \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OSO}_3 \text{H}, \end{array}$$

50 G'

W

(3c) (3b) (3a) 10

25

30

or 15 (F,C1) (3e) 20 (3d)

wherein

= F, Cl or Br Hal

= H, Cl, Br, CN or C_1 - C_4 -alkylsulphonyl, L

= independently of one another, H, Cl, Br, F or C_1 - C_4 -alkylsulphonyl, wherein Z^1 r, Z1 and Z2

and Z^2 do not simultaneously represent H or $C_1\text{-}C_4\text{-alkylsulphonyl},$

 $= CH_3, CH_2CI, CHCl_2, CCl_3, CH_2F, CF_3, CHCIF, CCl_2F, CHBrF \ or \ CBr_2F,$

= CH₅, CH₂CI, CHCl₂, CCl₃, CHClF, CCl₂F, CClF₂ or CF₃, Μ

= H or an optionally substituted $C_1\text{-}C_\ell\text{-alkyl}$ or cycloaliphatic radical and M' R'

= R' or an optionally substituted phenyl, benzyl, naphthyl or hetaryl radical or an R"

optionally substituted amino group,

together with the N atom, can form a 5- or 6-membered heterocyclic radical. = the radical of a coupling component of the pyrazolone, pyridone or acetoacetic R' and R", 35

K'

acid arylide series and

have the meaning given in Claim 1 or 3. D, K, R and B

40

45

50

5. Dyestuffs according to Claim 1, of the formulae

5

15

20

25

40

45

50

55

$$XO_{2}S$$

$$N=N$$

$$HO$$

$$CH_{2}CH_{2}-NH-G$$

$$(6)$$

$$B'' = -(-CH_2^{-})\frac{1}{2-3}$$

30
$$(SO_3H)_{0-2}$$
 $N=N-R^5$ CH_2CH_2NH-G (8)

wherein

= H, C_1 - C_2 -alkyl, in particular CH_3 and CH_2 SO $_3$ H, or COOH,

= H, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, Cl, Br, COOH or SO₃H and \mathbb{R}^3

= H, SO_3H , CH_2SO_3H , CI, C_1 - C_4 -alkylsulphonyl, carboxamide, in particular $CONH_2$, and R4 carboxylic acid mono- and di-C1-C4-alkylamide, R^s

(CH₃)₀₋₁ NH-G HO CH₃(-CO₂H) (9)

 $X-O_2S$ HO $CH_3(-CO_2H)$ HO_3S NH-G

 $(HO_3S)_{0-2} = N - G$ $SO_2 - X$ (13)

 $(HO_3S-) \xrightarrow{0-3} N=N-G \\ (SO_3H)_{0-2} (14)$

wherein

 R^6 = H, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, acylamino, in particular C_1 - C_4 -alkylcarbonylamino or arylcarbonylamino, such as optionally substituted phenylcarbonylamino, C_1 - C_4 -alkylsulphonylamino, C_1 - C_4 -alkylsulphonylamino or arylsulphonylamino, and

 R^7 = H, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, OH or SO₃H

$$x-o_2s$$
 Ho_3s
 (15)
 (15)

 $xo_{2}s \qquad (so_{3}H)_{0-1} \qquad OH \qquad (16)$ $xo_{2}s \qquad Ho_{3}s \qquad (so_{3}H)_{0-1}$

$$(HO_3S)_{0-1}$$
 HO_3S
 $(SO_3H)_{0-1}$
 (17)

$$R^4$$
 $N=N$
 $N=N$
 $N=0$
 $N=0$

EP 0 395 951 B1

$$(HO_3S) SO_2-X (SO_3H)_{0-1}$$

1:2 metal complexes of dyestuffs

in particular the Cr and Co complexes, which contain two dyestuffs (21) or one dyestuff (21) and any other desired dyestuff which forms metal complexes, in particular an azo or azomethine dyestuff,

$$x-o_2$$
s so_3H $NH-G$ (22)

 $(SO_3H)_{0-2} OH NH-G (23)$ $+6 \times -0_2S + OH NH-G (23)$

(HO₃S)₀₋₁

SO₃H CH₃
OH (SO₃H)₁₋₂
(CH₂)₀₋₁NR-(CH₂)₀₋₁NR-(CH₃,C1,OCH₃)

$$XO_{2}S \xrightarrow{R^{4}} OH \xrightarrow{(SO_{3}H)_{1-2}} (27)$$

$$(CH_{2})_{0-1}NR-G$$

$$(H,CH_{3},C1,OCH_{3})$$

$$(HO_3S)_{0-2}$$
 $N=N$
 $(SO_3H)_{1-2}$
 $(CH_2)_{0-1}^{NR-G}$
 $(H,CH_3,C1,OCH_3)$

$$SO_3H$$
 OH NH_2 SO_2-X (30)

 $G-RN(CH_2)_{0-1}$ HO_3S SO_3H

$$SO_3H$$
 NH_2 OH SO_3H SO_3H SO_2-X SO_2-X

$$SO_3H$$
 OH NH_2 $(SO_3H)_{0-2}$ (32)
 SO_2-X
 SO_3H OH NH_2 SO_2-X
 SO_3H SO_2-X

$$(HO_3S)_{0-1} SO_3H OH NH_2 N=N SO_2-X (33)$$

$$(CH_2)_{0-1} SO_3H SO_3H$$

$$(CH_2)_{0-1} SO_3H SO_3H$$

40
$$(HO_3S)_{0-1} SO_3H OH NH_2 (SO_3H)_{0-2} (34)$$
 $HO_3S SO_2-X (CH_2)_{0-1} G-NH$

EP 0 395 951 B1

$$R^4$$

$$N=N$$

$$N=N$$

$$SO_3H$$

$$SO_3H$$

10
$$(HO_3S)_{0-2}$$
 $N=N$
 $N=N$
 R^7
 $N=R-G$
 $N=G$
 N

$$N=N$$
 $N=N$
 $N=N$

$$(HO_3S)_{0-2}$$
 $N=N-N=N-N-G$
 HO_3S
 $(SO_3H)_{0-1}$
 $(A0)$
 $(SO_3H)_{0-1}$

$$\begin{array}{c|c}
(SO_3^{H})_{0-2} \\
\hline
(SO_2^{N}_{R})_{0-2} \\
\hline
(SO_2^{NH})_{5O_2-X} \\
\hline
(SO_3^{H})_{0-2} \\
\hline
(SO_3^{H})_{0-2} \\
\hline
(SO_2^{NH})_{NH-G}
\end{array}$$
(42)

wherein Pc represents a Cu or Ni phthalocyanine radical and the total number of substituents on the Pc structure is not more than 4;

wherein T = CI, Br or OCH₃ and G, X and R have the meaning given in Claims 1 and 3.

6. Dyestuffs according to Claims 1 to 5, of the formulae

$$G^{-NH} = N + CH_3(CO_2H)$$

$$(SO_3H)_{0-1} + HO + SO_2X$$

$$XO_2S$$

$$N=N$$

$$CH_2$$

$$CH_2-NH-G$$

$$XO_2S$$

$$N=N$$

$$NH-G$$
(47)

 $(HO_3S)_{1-2} = N = N + G$ XO_2S (50)

$$xo_2s$$
 $N=N$
 $N=N$
 $N-G$
 $So_3H)_{0-1}$

$$xo_2s$$
 Ho_3s $(so_3H)_{0-1}$ (53)

(HO₃S)₀₋₂
OH NH-G
(S5)

XO₂S
HO₃S
SO₃H

$$xo_2s$$
 NHCONH²(COCH³) (28)

$$R^4$$
 $N=N$
 $N=N$
 $N=G$
 $N=G$
 $N=G$
 $N=G$

$$R^4$$
 $N=N$
 $N=N$
 $N=N$
 $N=N$
 (60)
 $N=N$
 $N=N$
 $N=N$
 (60)
 $N=N$
 $N=$

HO3S №Н₂ ОН $(50_3H)_{0-1}$ (61) so₃H но_Зś xo₂s (62) xo₂s so₃H H035 503H xo₂s ร่อ3ห MH-G,

$$xo_2s$$
 OCH_3
 HO_3s
 SO_3H
 (64)

$$XO^{5}$$

$$HO^{3}$$

$$H$$

$$(SO_3H)_{5-3}$$
 $N=N$
 CH^3
 $N+G$
 (66)

55

50

10

15

20

25

30

35

40

$$(SO_3H)_{1-2} \longrightarrow N=N \longrightarrow NH-G' \qquad (67)$$

$$SO_2X$$

$$(SO_3H)_{0-1}$$

$$N=N$$

$$N-G$$

$$R$$
(68)

$$N=N$$
 $N=N$
 $N=N$

$$(HO_3S)_{0-1} Pe \begin{cases} SO_2NH & SO_2X & 1-2 \\ (R_2NO_2S)_{0-1} & SO_2NH & NH-G \end{cases}$$

$$(SO_3H)_{0-2} \\ NH-G \end{cases}$$

wherein Pc represents a Cu or Ni phthalocyanine radical and the total number of substituents on the Pc skeleton is not more than 4; E= an aliphatic bridge member, in particular C_2 - C_4 -alkylene,

$$\left\{
\begin{array}{c}
T\\
(B'-SO_2-X)_2\\
(B-NR-G')_2
\end{array}
\right.$$

wherein T, R, B, B', G', X, R³, R⁴ and R⁵ have the meaning given in Claims 1 to 5.

- 7. Use of the dyestuffs of Claims 1 to 6 for dyeing and printing naturally occurring and synthetic materials containing OH groups or amide groups.
- Materials containing OH groups or amide groups which have been dyed or printed with the dyestuffs of Claims 1 to 6.

Revendications

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Colorants de formule :

$$(x_{0}_{2}s-B-)$$
 $\xrightarrow{1-2}$ F_{p} $\xrightarrow{R_{1}}$ $\xrightarrow{R_{1}}$ $\xrightarrow{R_{2}}$ $\xrightarrow{N-N-N-2}$ $\xrightarrow{N-N-N-2}$ $\xrightarrow{N-N-N-2}$ $\xrightarrow{N-N-N-2}$

Fb = radical d'un colorant de la série mono- ou polyazoïque, azoïque à complexe métallique, dans laquelle anthraquinone, phtalocyanine, formazan, azométhine, dioxazine, phénazine, xanthène, thioxanthone, naphtoquinone, stilbène ou triphénylméthane,

B, respectivement B' = liaison directe ou pont sur un atome de carbone cyclique d'un noyau carbocyclique aromatique ou un atome de carbone ou d'azote cyclique d'un noyau hétérocyclique aromatique de Fb,

 $X = CH = CH_2$ ou CH_2CH_2 -Y, où

Y = radical que l'on peut éliminer en milieu alcalin,

R, R¹, R² = H ou groupement alkyle en C_1 - C_4 qui peut éventuellement être substitué,

R¹-R² pouvant aussi représenter une unité alkylène en C₁-C₄,

A = liaison directe ou pont aliphatique, cycloaliphatique, respectivement mélangé aromatiquealiphatique, qui peut le cas échéant contenir des hétéroatomes comme N, O, S ou SO2, et le radical -NR¹-A-NR²- pouvant aussi représenter un système hétérocyclique saturé, et

Z = radical réagissant avec des fibres, qui ne contient pas de substituants chromophores.

Colorants selon la revendication 1, de formule :

5

10

15

25

30

Fb, X, Hal, R, R¹, R² et A ont la signification donnée dans la revendication 1 et W représente un dans laquelle radical pyrimidinyle, dichlorotriazinyle, monochlorotriazinyle, respectivement monofluorotriazinyle, réagissant avec les fibres.

Colorants selon la revendication 1, de formule (4) ainsi que leurs complexes métalliques : 3.

$$\left[D-N=N-K \right]_{B-NR-G}^{(50_2X)_1 \text{ ou } 2}$$
 (4)

dans laquelle

D = radical d'un composant diazorque de la série du benzène ou du naphtalène,

G =

35

40

K = radical d'un composant de couplage de la série du benzène, du naphtalène, de l'acétoacétarylide ou de la série hétérocyclique ; et étant de préférence, dans la série hétérocyclique, un radical pyrazolone ou pyridone et

Z, X, B, R, R¹, R² et Hal ont la signification donnée dans la revendication 1.

Colorants selon la revendication 1 ou 3, de formules (5a) et (5b) :

$$X-SO_2-D-N=N-K-B-NR-G'$$
 (5a)

45

50

G'-NR-B-D-N = N-K'-SO2-X

 $X = -CH = CH_2 \text{ ou } -CH_2CH_2OSO_3H$,

w =

Hal (3c) (3b) (3a) 10 ou 15 (3e) (3d)

οù

20

25

30

35

L = H, Cl, Br, CN ou un groupement alkylsulfonyle en C_1 - C_4 ,

 Z^1 , Z^2 = indépendamment l'un de l'autre, H, Cl, Br, F ou un radical alkylsulfonyle en C_1 - C_2 , Z^1 et Z² ne représentant pas en même temps H ou un radical alkylsulfonyle en C1-C4;

 $M = CH_3$, CH_2CI , $CHCI_2$, CCI_3 , CH_2F , CF_3 , CHCIF, CCI_2F , CHBrF ou CBr_2F ,

 $M' = CH_3$, CH_2CI , $CHCI_2$, CCI_3 , CHCIF, CCI_2F , $CCIF_2$ ou CF_3 , R' = H ou un groupement alkyle en C_1 - C_4 , respectivement un groupement cycloaliphatique

R" = R' ou un radical phényle, benzyle, naphtyle ou hétéroaryle éventuellement substitué ou un éventuellement substitués et groupement amino éventuellement substitué,

R' et R'' avec l'atome N peuvent constituer un radical hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons,

K' = radical d'un composant de couplage de la série de la pyrazolone, pyridone ou acétoacétarylide, et

D, K, R et B ont la signification donnée dans les revendications 1 et 3.

40

45

50

5. Colorants selon la revendication 1, de formules :

$$XO_2S$$

$$HO$$

$$CH_2CH_2-NH-G$$
(6)

$$G-N-(CH_2)$$
 ou 1 HO R^3 R^5 R^5

$$B'' = -(-CH_2^{-})\frac{1}{2-3}$$
,

$$(SO_3H)_{0-2} = N=N$$

$$HO$$

$$CH_2CH_2NH-G$$
(8)

dans lesquelles

 R^3 = H, groupement alkyle en C_1 - C_4 , en particulier CH_3 , et CH_2SO_3H , COOH,

 R^4 = H, groupement alkyle en C_1 - C_4 , groupement alcoxy en C_1 - C_4 , Cl, Br, COOH, SO₃H,

 R^5 = H, SO_3H , CH_2SO_3H , CI, groupement alkylsulfonyle en C_1 - C_4 , groupement carbonamide, en particulier CONH₂ ainsi que mono- et di-(alkylamide en C₁-C₄) d'acide carboxylique.

 $(CH_3)_{0-1}$ NH-G HO NH-G HO NH-G NH-

 $X-O_2S$ HO HO_3S NH-G (10)

$$(HO_3S-) \xrightarrow{0-3} N=N \xrightarrow{N-G} N-G$$

$$(SO_3H)_{0-2} (14)$$

20

25

30

45

50

55

 R^6 = H, groupement alkyle en C_1 - C_4 , groupement alcoxy en C_1 - C_4 , groupement acylamino, en dans lesquelles particulier groupement (alkyl en C1-C4)carbonylamino ou arylcarbonylamino, comme groupement phénylcarbonylamino éventuellement substitué, groupement (alkyl en C₁-C₄)sulfonylamino, Cl, Br, groupement aminocarbonylamino, groupement (alkyl en C₁-C₄)sulfonylamino, groupement arylsulfonylamino,

 R^7 = H, groupement alkyle en C_1 - C_4 , groupement alcoxy en C_1 - C_4 , OH, SO₃H

$$x-o_2s$$
 Ho_3s
 $(so_3H)_{0-1}$

$$(SO_3H)_{0-1} OH NR-G$$

$$XO_2S HO_3S (SO_3H)_{0-1}$$

$$(HO_3S)_{0-1}$$
 HO_3S
 $(SO_3H)_{0-1}$
 $(SO_3H)_{0-1}$

$$(HO_3S)_{0-1} = N = NR-G$$

$$X-O_2S \qquad HO_3S \qquad (SO_3H)_{0-1}$$

Complexes métalliques 1:2 de colorants :

45
$$R^4$$
 $OH(COOH)HO$ $N=N$ $NR-G$ (21)

en particulier, les complexes du Cr et Co qui contiennent deux colorants (21) ou un colorant (21) et un autre colorant quelconque formant des complexes métalliques en particulier un colorant azométhine ou azoïque.

55

50

$$x-0.2$$
s so_3H so_3H (22)

$$(50_3H)_{0-2}$$
 $H_{0_3}S$
 $N_{H_{0_3}S}$
 $N_{H_{0_3}S}$
 $N_{H_{0_3}S}$
 $N_{H_{0_3}S}$
 $N_{H_{0_3}S}$
 $N_{H_{0_3}S}$
 $N_{H_{0_3}S}$
 $N_{H_{0_3}S}$

$$G-HN \longrightarrow N=N \longrightarrow NH \longrightarrow (H,OCH_3,CH_3)$$

$$OCH_3 \longrightarrow OCH_3$$

$$(24)$$

35
$$(HO_3S)_{0-1}$$
 SO_3H CH_3 OH $(SO_3H)_{1-2}$ (26) OH $(CH_2)_{0-1}^{OH}NR-G}$ $(H,CH_3,C1,OCH_3)$

$$(HO_3S)_{0-2} CH_3 OH (SO_3H)_{1-2} (28)$$

$$XO_2S (H,CH_3,C1,OCH_3)$$

25
$$X-O_2S$$
 HO_3S (H,SO_3H) SO_3H SO_3H SO_3H

$$SO_3H$$
 OH NH_2 SO_2-X (30)

 $G-RN(CH_2)_{Q-1}$ HO_3S SO_3H

$$SO_3H$$
 NH_2 OH SO_3H (31)

 SO_3H NH_2 OH SO_3H SO_2-X

$$SO_3H$$
 OH NH_2 $(SO_3H)_{0-2}$ (32)
 SO_2-X SO_3H

10
$$(HO_3S)_{0-1} SO_3H OH NH_2$$
 $HO_3S SO_2-X$
 $(CH_2)_{0-1} SO_3H$
 $(CH_2)_{0-1} SO_3H$
 $(CH_2)_{0-1} SO_3H$
 $(CH_2)_{0-1} SO_3H$
 $(CH_2)_{0-1} SO_3H$

20
$$(HO_3S)_{0-1} SO_3H$$
 $OH NH_2$ $(SO_3H)_{0-2}$ (34)
 HO_3S SO_3H SO_2-X
 $(CH_2)_{0-1}$
 $G-NH$

$$x-0.2$$
s $x=N$ $y=N$ y

40
$$(HO_3S)_{0-2}$$
 $N=N$
 $N=N$

$$R^4$$
 $N=N$
 $N=N$

$$(HO_3S)_{0-2}$$
 $N=N$
 $N=N$

$$\begin{bmatrix}
(HO_3S)_{0-1} \\
CU \\
N \\
N \\
C
\end{bmatrix}$$

$$(SO_3H)_{0-1} \\
SO_2X$$

$$(SO_3H)_{0-1}$$

$$\begin{array}{c|c}
(SO_3H)_{0-2} \\
\hline
(SO_2N)_R \\
\hline
(SO_2N)_H \\
\hline
(SO_2N)_{0-2} \\
\hline
(SO_3H)_{0-2} \\
\hline
(SO_3H)_{0$$

Pc représente un radical Cu- ou Ni-phtalocyanine et le nombre total de substituants sur le squelette dans lesquelles Pc s'élève au plus à 4;

$$(G,H)-R$$
 O
 $NR-G$
 (SO_2-X,SO_3H)

dans laquelle

T = CI, Br, OCH3 et

G, X, R ont les significations données dans les revendications 1 et 3.

6. Colorants selon les revendications 1 à 5, de formules :

$$SO_{2}X$$

$$HO$$

$$CH_{2}CH_{2}-NH-G$$

$$(44)$$

$$G'-NH$$

$$(SO_3H)$$

$$(SO_3H)$$

$$(SO_3H)$$

$$(SO_2X)$$

$$XO_{2}S$$

$$N=N$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}-NH-G$$

$$(46)$$

$$XO_2S \xrightarrow{R^4} N=N \xrightarrow{SO_3H} NH_2$$

$$NH-G$$
(47)

$$(HO_3S)_{1-2}$$
 $N=N$
 $N+G$
 $N+G$
 $N+G$

$$xo_2s$$
 $N=N$
 $NH-G$
 So_3H
 (49)

 $(HO_3S)_{1-2} = N + -G'$ $XO_2S + SO_2H$ (50)

$$xo_2s$$
 $N=N$
 $N=$

$$x_{0}^{2}$$
 x_{0}^{2} x_{0

 x_{0}^{2} s x_{0}^{3} s x_{0}^{3} s x_{0}^{3} s x_{0}^{2} s x_{0}^{3} s $x_{$

$$xo_2s \xrightarrow{Ho_3s} oh \quad NH-G'$$

$$so_3H$$

 xo_2s Ho_3s OH NH-G. (55)

 $(50_3^{H)}_{0-1}$ (56) $S0_2^{X}$ $S0_3^{H}$

 $(HO_3S)_{0-1}$ HO_3S HO_3S HO_3S HO_3S HO_3S

 $(HO_3S)_{0-2}$ N=N NH-G (SB)

 R^4 N=N N-G N=N N=0 N=0 N=0 N=0 N=0 N=0

 10^{-1} $10^{$

 $(SO_3H)_{0-1}$ N=N N=N $(CH_2)_{N-G}$ N=G N=G

 xo_2s Ho_3s So_3H (62)

 $xo^{5}e$ $xo^{3}H$ CH^{3} N=N-M-G. (e3)

 $XO_2S \longrightarrow N=N$ OCH_3 HO_3S SO_3H (64)

XO²S HO³S SO³H (65)

 $(SO_{3H})^{5-3}$ N=N CH^3 N=N N+R N+R

$$(SO_3H)_{1-2} \longrightarrow N=N \longrightarrow NH-G$$

$$CH_3 \longrightarrow NH-G$$

$$SO_2X$$

$$(SO_3H)_{0-1}$$

$$N=N$$

$$N-G'$$

$$R$$
(68)

$$xo_2s$$
 Ho_3s
 So_3H
 So_3H
 So_3H
 So_3H
 So_3H
 So_3H
 So_3H
 So_3H
 So_3H
 So_3H

$$(HO_3S)_{0-1} Pc$$

$$(R_2NO_2S)_{0-1} Pc$$

$$(SO_3H)_{0-2} (SO_3H)_{0-2} ($$

$$(R_{2}NO_{2}S)_{0-1} Pc = (SO_{2}N + E-NR-G')_{1-2}$$
(SO_{2}N - E-NR-G')_{1-2}

dans lesquelles

Pc représente un radical Cu- ou Ni-phtalocyanine et le nombre total de substituants sur le squelette Pc s'élève au plus à 4;

E = pont aliphatique, en particulier alkylène en C2-C4,

$$\begin{bmatrix}
T \\
(B'-SO_2-X)_2 \\
(B-NR-G')_2
\end{bmatrix}$$

dans laquelle

T, R, B, B', G', X, R³, R⁴, R⁵ ont les significations données dans les revendications 1 à 5.

- 7. Utilisation des colorants selon les revendications 1 à 6 pour colorer et imprimer des matériaux contenant des groupements OH ou amide naturels et synthétiques.
 - 8. Matériaux contenant des groupements amide ou OH colorés ou imprimés avec les colorants des revendications 1 à 6.